

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

В. Е. Коноплев

ХИМИЯ КАРБОРАНОВ

Учебное пособие

Москва
2015

УДК 543

ББК 24.4

К64

Коноплев В. Е.

Химия карборанов: учебное пособие.— М.: ВНИИГиМ имени
А.Н. Костякова, 2015. — 55 с.

Учебное пособие предназначено для студентов дневных
отделений вузов, обучающихся по специальности "Химия
элементоорганических соединений".

Рецензенты:

Кандидат химических наук *Д.В. Муратов*

Кандидат химических наук *Д.А. Логинов*

УДК 543

ББК 24.4

© Коноплев В. Е., 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
1. Взаимодействие $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ с 6-фенил-нидо-6-карбадекаборатом и арахно-6-карбадекаборатом тетраэтиламмония	6
2. Взаимодействие $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ с нейтральным нидо-5,6-дикарбадекабораном и свойства образующихся комплексов	11
2.1. Реакция $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ с нидо-5,6- $\text{C}_2\text{B}_8\text{H}_{12}$ в толуоле и смеси толуол-ТГФ ...	11
2.2. Взаимодействие $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ с нидо-5,6- $\text{C}_2\text{B}_8\text{H}_{12}$ в присутствии N,N,N',N'-тетраметилнафталин-1,8-диамина в качестве основания	15
2.3. Кластерная перегруппировка в 1-(η^6 -п-ксилол)-3(6)-хлор-изонидо-1,2,4-рутенадикарбаундекаборанах	20
2.4. Взаимодействие 1,1,3-(PPh_3) ₃ -1-Н-изонидо-1,2,4- $\text{RuC}_2\text{B}_8\text{H}_9$ с 2-(гидроксиметил)норборнадиеном в ареновых растворителях	21
3. Взаимодействие $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ с нидо-7-карбаундекаборатом цезия в присутствии N,N,N',N'-тетраметилнафталин-1,8-диамина	30
4. Взаимодействие $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ с 6-фенил-нидо-6-карбадекаборатом и арахно-6-карбадекаборатом тетраэтиламмония	38
5. Взаимодействие $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ с клозо-карбаундекаборатом тетраметиламмония	41
6. Исследование каталитической активности некоторых рутенакарборановых комплексов	45
6.1. Контролируемая радикальная полимеризация олефинов	45
6.2. Циклопропанирование олефинов	46
Заключение.....	50
Список литературы	51

ВВЕДЕНИЕ

В химии металлокарборановых соединений активно исследуются реакции, приводящие к изменению кластерной геометрии металлокарборанов, их внутримолекулярным политопным или скелетным перегруппировкам. Примеры реакций, которые приводят к отрыву остовных борсодержащих фрагментов (обычно от одного до двух) и, соответственно, образованию новых кластеров с меньшим количеством вершин (реакции “полиэдрического сжатия”), весьма немногочисленны. Подавляющее большинство реакций этого типа происходит в жестких условиях, например под действием сильных оснований или в процессе высокотемпературного термолiza. К этому необходимо добавить, что лишь на единичных примерах исследовались процессы “полиэдрического сжатия” карборановых или борановых систем, промотируемые простейшими комплексами переходных металлов, а подобные реакции, приводящие в аналогичных условиях к образованию так называемых “антиуэйдских кластеров”, электронное строение которых не согласуется с правилом Уэйда, получили развитие пока только в работах группы металлокарборанов переходных металлов ИНЭОС РАН.

В данном пособии впервые проведено систематическое исследование реакций “полиэдрического сжатия” в ряду *клозо*, *нидо* и *арахно* моно- и диуглеродных карборановых кластеров, инициируемых 16-электронными комплексами $MCl_2(PPh_3)_3$ ($M = Ru, Os$). В результате разработаны новые методы химического трансформирования карборанов с образованием ряда принципиально новых металлокарборановых систем с необычной кластерной геометрией и электронным строением.

Получены и структурно охарактеризованы: а) первые моноуглеродные *изоклозо/гиперклозо*-металлокарбораны с $\{OsCB_8\}$ кластерным скелетом и новые примеры *изоклозо*- $\{RuCB_8\}$ и *нидео*- $\{RuCB_6\}$ кластеров; б) серия новых биядерных металлокарборанов *экзо*-[Ru]-*клозо*- $\{RuCB_8\}$ строения с двумя и

тремя В-Н...Ru мостиковыми связями; в) 7-вершинный *клозо*- $\{\text{RuC}_2\text{B}_4\}$ металлокарборан с набором лигандов Cl, H и PPh_3 , который ранее не был известен в ряду малых металлокарборанов.

Существенное развитие получила химия *изонидо*-рутенакарборановых кластеров. Разработан новый перспективный вариант синтеза 11-вершинных (η^6 -арен)рутенакарборанов *изонидо* строения, основанный на прямой реакции *нидо*- $\text{C}_2\text{B}_8\text{H}_{12}$ карборана и $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ в присутствии основания в ареновых растворителях; впервые получены *изонидо*-(η^6 -арен)рутенакарбораны с трицикленовым заместителем в $\{\text{C}_2\text{B}_8\}$ -лиганде. В ряду *изонидо* арен-рутениеевых кластеров исследована термическая *изонидо* $\rightarrow$ *клозо* перегруппировка, сопровождающаяся миграцией заместителя (Cl) в карборановом остове.

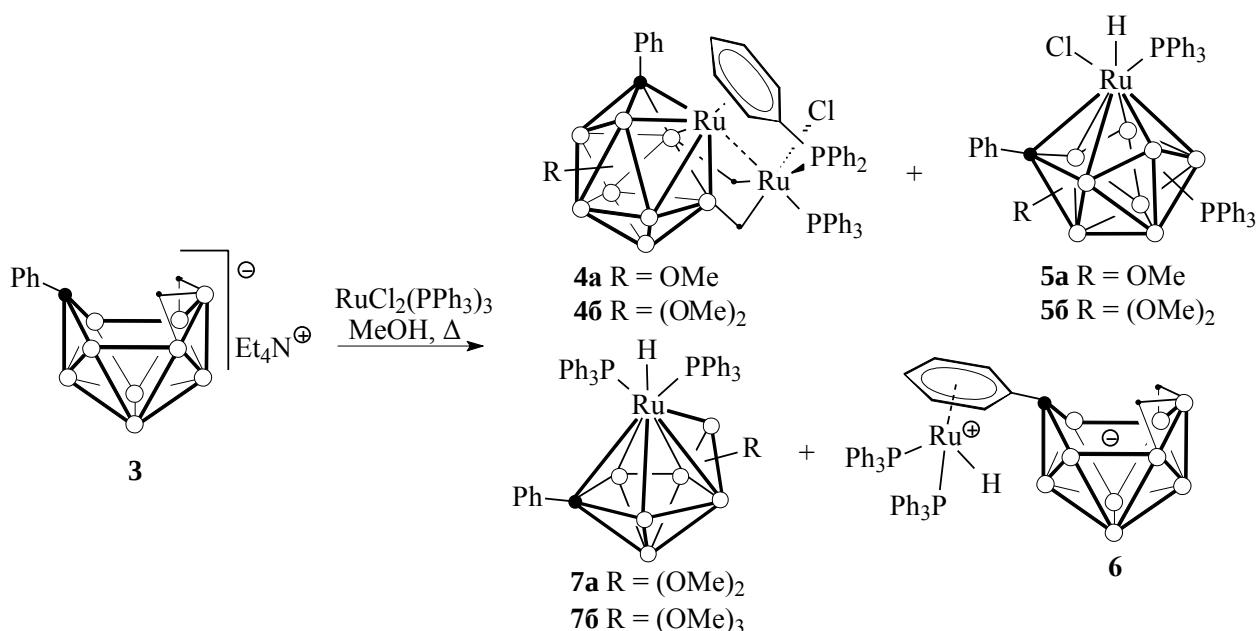
Установлено, что ряд синтезированных в работе металлокарборанов проявляет высокую каталитическую активность в контролируемой радикальной полимеризации и реакциях циклопропанирования непредельных соединений.

В ранних работах И. В. Писаревой, И. Т. Чижевского и др. (1997 г.) было показано, что 16-электронный $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (**1**) способен реагировать с моноуглеродным 11-вершинным карбораном $[\text{нидо-}\text{CB}_{10}\text{H}_{13}]^-\text{Cs}^+$ (**2**) с образованием $\{\text{RuCB}_8\}$ и $\{\text{RuCB}_6\}$ кластеров, имеющих меньшее количество борных вершин по сравнению с исходным карбораном, т.е. последний, по существу, вступает в реакцию “полиэдрического сжатия”. Оказалось, что эта реакция может быть распространена на достаточно широкий круг моно- и диуглеродных карборановых систем различного строения. Исследование в этом направлении легло в основу настоящей работы.

1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (**1**) С 6-ФЕНИЛ-НИДО-6-КАРБАДЕКАБОРАТОМ (**3**) И АРАХНО-6-КАРБАДЕКАБОРАТОМ (**8**) ТЕТРАЭТИЛАММОНИЯ

Найдено, что реакция **1** с 10-вершинным моноуглеродным карбораном [6-Ph-нидо-6- CB_9H_{11}] $^-\text{[Et}_4\text{N}]^+$ (**3**) в условиях мягкого термолиза (MeOH, 65 °C) приводит к серии новых 10- и 8-вершинных металакарборановых кластеров классического и неклассического типа с общим выходом ~24% (схема 1).

Схема 1



Так, бирутенакарборан 1-Ph-2-[5,9-экзо- $\text{RuClPPh}_3(\mu, \eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{PPh}_2)]$ -5,9-($\mu\text{-H}$)₂-6-OMe-клозо-2,1- RuCB_8H_5 (**4a**) по данным РСА (рис. 1, слева) имеет геометрию двухшапочной тетрагональной антипризмы и относится поэтому к классическим 10-вершинникам (имеет 22 скелетных электрона).

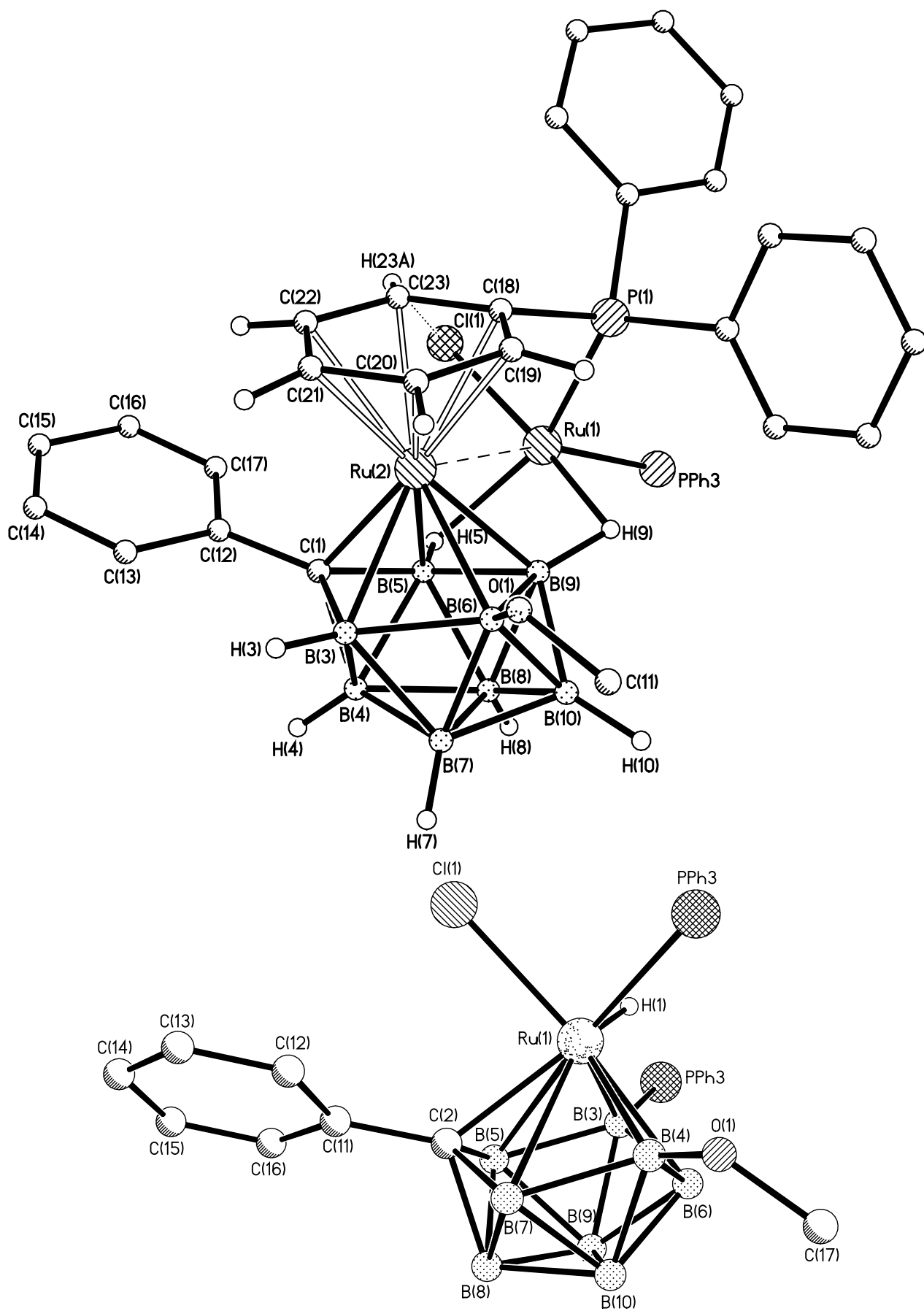


Рис. 1. Молекулярные структуры комплексов **4a** (вверху) и **5a** (внизу).

Аналогичное строение было предложено для 1-Ph-2-[5,9-экзо-RuClPPh₃(μ,η⁶-C₆H₅PPh₂)]-5,9-(μ-H)₂-3,6-(OMe)₂-кloзо-2,1-RuCB₈H₄ (**4б**), который, в отличие от **4а**, имеет два MeO-заместителя в карборановом лиганде. Интересной особенностью биметаллических комплексов **4а,б** является факт координации одной из фенильных групп PPh₃ лиганда экзополлиэдрического атома рутения со вторым атомом рутения, встроенным в карборановый каркас. В реакции образуются также и мооядерные 10-вершинные комплексы *изоклозо/гиперклозо* строения: 1,3-(PPh₃)₂-1-H-1-Cl-2-Ph-4-OMe-изоклозо-1,2-RuCB₈H₆ (**5а**) (рис. 1, справа) и 1-PPh₃-1-H-1-Cl-2-Ph-изоклозо-1,2-RuCB₈H₅(PPh₃)(OMe)₂ (**5б**), относящиеся к электронодефицитным 2n кластерам (имеют 20 скелетных электронов).

Еще одним продуктом реакции является необычный цвиттер-ионный комплекс 6-[η⁶-C₆H₅RuH(PPh₃)₂]-нидо-6-CB₉H₁₁ (**6**), выделенный с небольшим выходом и охарактеризованный методом РСА с использованием синхротронного излучения (рис. 2). В **6** атом Ru²⁺ координирован фенильным заместителем карборана, одним гидридным и двумя трифенилфосфиновыми лигандами.

Наиболее интересными из полученных соединений являются, однако, продукты более глубокой деградации карборана **2**, а именно: 1-Ph-2,2-(PPh₃)₂-2-H-3,8-(OMe)₂-6-R-нилео-2,1-RuCB₆H₃ [R = H (**7а**), OMe (**7б**)] – представители редкой группы 8-вершинных *нилео*-кластеров с надстроенной над треугольной гранью B(OMe)-вершиной. Строение **7а,б** установлено из сравнительного анализа спектров ЯМР ¹H, ³¹P{¹H}, ¹¹B/¹¹B{¹H} и масс-спектров (FAB) этих соединений и спектров единственного известного комплекса этой серии, 2,2-(PPh₃)₂-2-H-3,6,8-(OMe)₃-нилео-2,1-RuCB₆H₄, ранее полученного в группе МКПМ и охарактеризованного методом РСА.

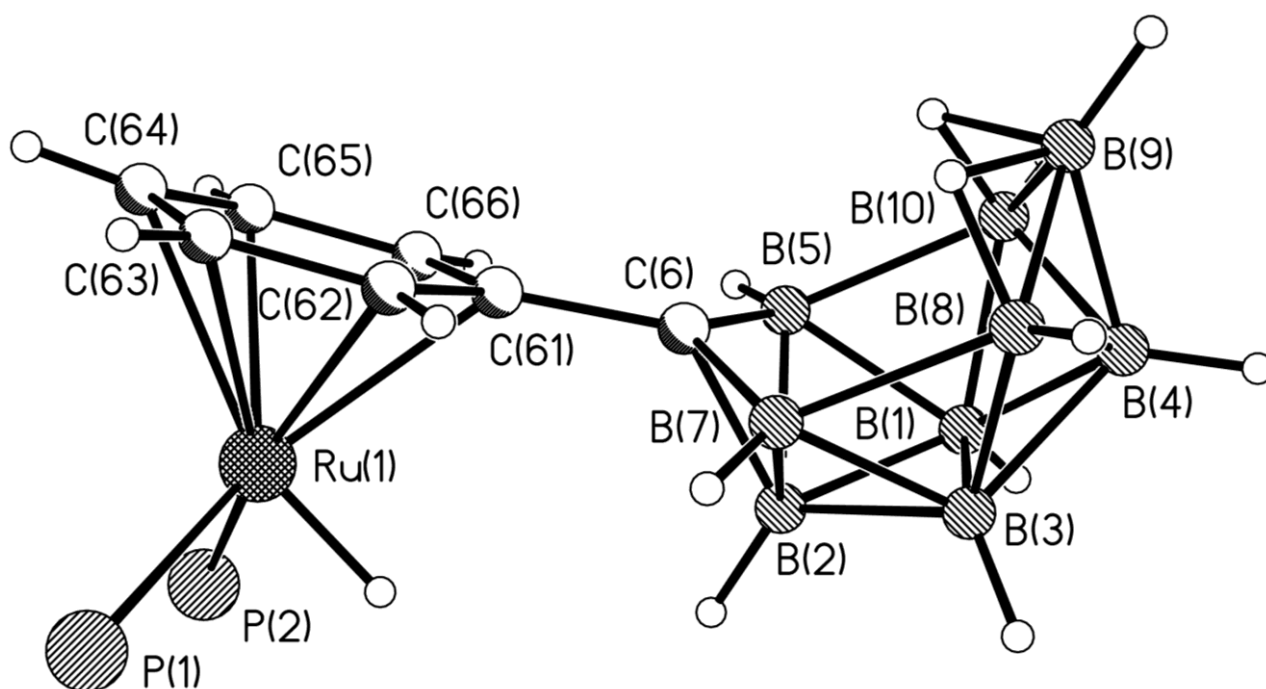
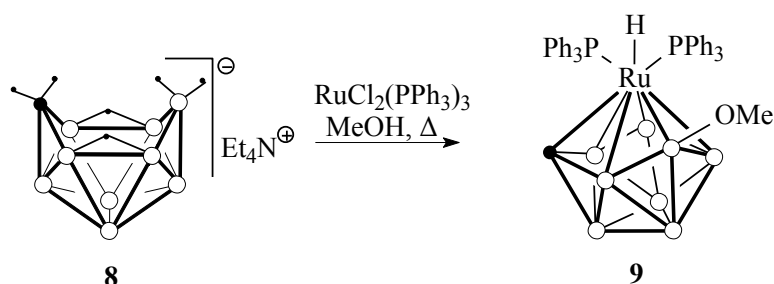


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса **6**.

В отличие от предыдущей реакции, рутениевый комплекс **1** в аналогичных условиях селективно реагирует с моноуглеродным карбораном [*арахно*-6- CB_9H_{14}] $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ (**8**), образуя в качестве единственного металлсодержащего продукта 10-вершинный рутенакарборан 1,1-(PPh_3) $_2$ -1-Н-3-ОМе-изоклозо-1,2- RuCB_8H_7 (**9**) с выходом 26% (схема 2).

Схема 2



Следует отметить, что полученные в обеих реакциях электронодефицитные 10-вершинные *изоклозо/гиперклозо*-металлакарбораны* **5a,б** и **9** относятся к так называемым “антиуэйдовским” кластерам, электронное строение которых не согласуется с их реально наблюдаемой геометрией. Карборановый или борановый лиганд в таких комплексах обычно *гексаганта* координирован с атомом металла, образуя три короткие и три более длинные связи металл-элемент (С и/или В) в зависимости от координационного числа (4 или 5) атомов верхнего пояса лиганда. В соответствии с этим, такие 10-вершинные кластеры легко идентифицируются по спектрам ЯМР $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$, в которых наблюдаются две группы сигналов от атомов бора с низкими и обычными координационными числами, сильно различающиеся по химическому сдвигу.

* Электронодефицитным центром в таких соединениях можно считать весь кластер в целом (*гиперклозо* модель Хоторна) или только атом металла (*изоклозо* модель Гринвуда-Кеннеди), который в этом случае участвует в связывании с карборановым или борановым лигандом посредством 4-х, а не 3-х *d*-орбиталей.

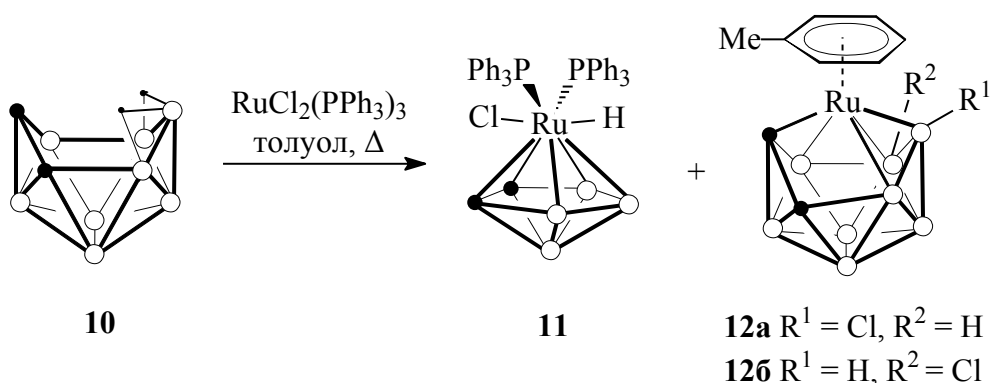
2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (1) С НЕЙТРАЛЬНЫМ *НИДО*-5,6-ДИКАРБАДЕКАБОРАНОМ (10) И СВОЙСТВА ОБРАЗУЮЩИХСЯ КОМПЛЕКСОВ

Результаты, полученные нами в разделе 1, а также ранее, при исследовании реакции “полиэдрического сжатия” моноуглеродного 11-вершинного *нидо*- $\{\text{CB}_{10}\}$ -карборана (1997 г.), инициировали проведение подобных реакций в ряду диуглеродных карборановых систем. В данном разделе в качестве исходного соединения для такого исследования был выбран *нидо*-5,6- $\text{C}_2\text{B}_8\text{H}_{12}$ (10) – нейтральный изоструктурный аналог моноуглеродного *нидо*-карборана 3.

2.1. Реакция $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (1) с *нидо*-5,6- $\text{C}_2\text{B}_8\text{H}_{12}$ (10) в толуоле и смеси толуол-ТГФ

Мягкий термолиз 10 в толуоле в присутствии эквимольного количества 1 неожиданно привел к глубокой трансформации $\{\text{C}_2\text{B}_8\} \rightarrow \{\text{C}_2\text{B}_4\}$ исходного карборана и образованию в качестве основного продукта реакции 7-вершинного *клозо*-рутенакарборана 1,1-(PPh_3)₂-1-Н-1-Cl-*клозо*-1,2,3- $\text{RuC}_2\text{B}_4\text{H}_6$ (11) (выход 17-20%) (схема 3). Отметим, что ранее в ряду малых металлокарборанов *клозо*- $\{1,2,3\text{-MC}_2\text{B}_4\}$ строения комплексы, содержащие одновременно фосфиновые, гидридный и/или хлорный лиганды у атома металла, известны не были.

Схема 3



Строение комплекса **11** было объективно установлено методом РСА (рис. 3) и подтверждено данными спектров ЯМР ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ и $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$. По данным РСА в структуре **11** металл-гидридная связь Ru-H находится в заслоненной конформации по отношению к связи B-H, расположенной напротив C-C связи в карборане, а в спектре ЯМР $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ между этими протонами наблюдается дальнее спин-спиновое взаимодействие $\text{H}_{\text{Ru}}\dots\text{H}_{\text{B}(5)}$ с $J = 9.6$ Гц, которое, как мы полагаем, происходит через пространство.

В качестве побочных продуктов этой реакции были выделены два 11-вершинных кластера: 1-($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me}$)-3-Cl-изонидо-1,2,4- $\text{RuC}_2\text{B}_8\text{H}_9$ (**12a**) и 1-($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me}$)-6-Cl-изонидо-1,2,4- $\text{RuC}_2\text{B}_8\text{H}_9$ (**126**), являющиеся Cl-замещенными позиционными изомерами. Изомеры были разделены методом колоночной хроматографии на СГ и идентифицированы как *изонидо*-комплексы с помощью совокупности методов ЯМР ^1H , $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ и РСА, выполненного для **126**.

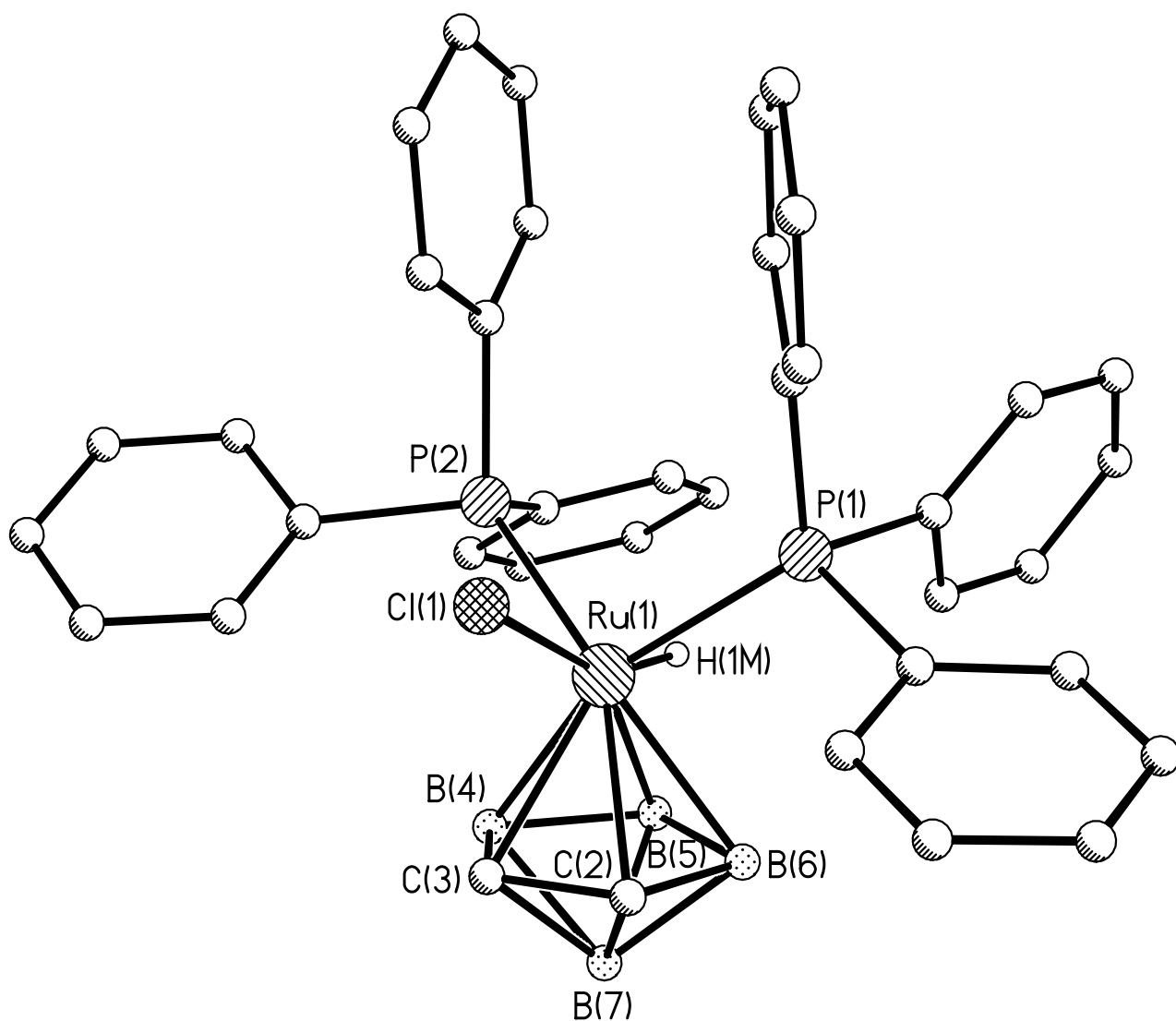


Рис. 3. Молекулярная структура комплекса **11**.

Здесь следует заметить, что комплексы **12a,б**, хотя и относятся к $2n+2$ кластерам (количество скелетных электронов такое же, как у *клозо* полиэдров), имеют, однако, открытую четырехчленную грань (см., например, рис. 4), что скорее характерно для *нидо* кластеров. Поэтому соединения этого типа были названы *изонидо*-металлакарборанами (N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, 1989).

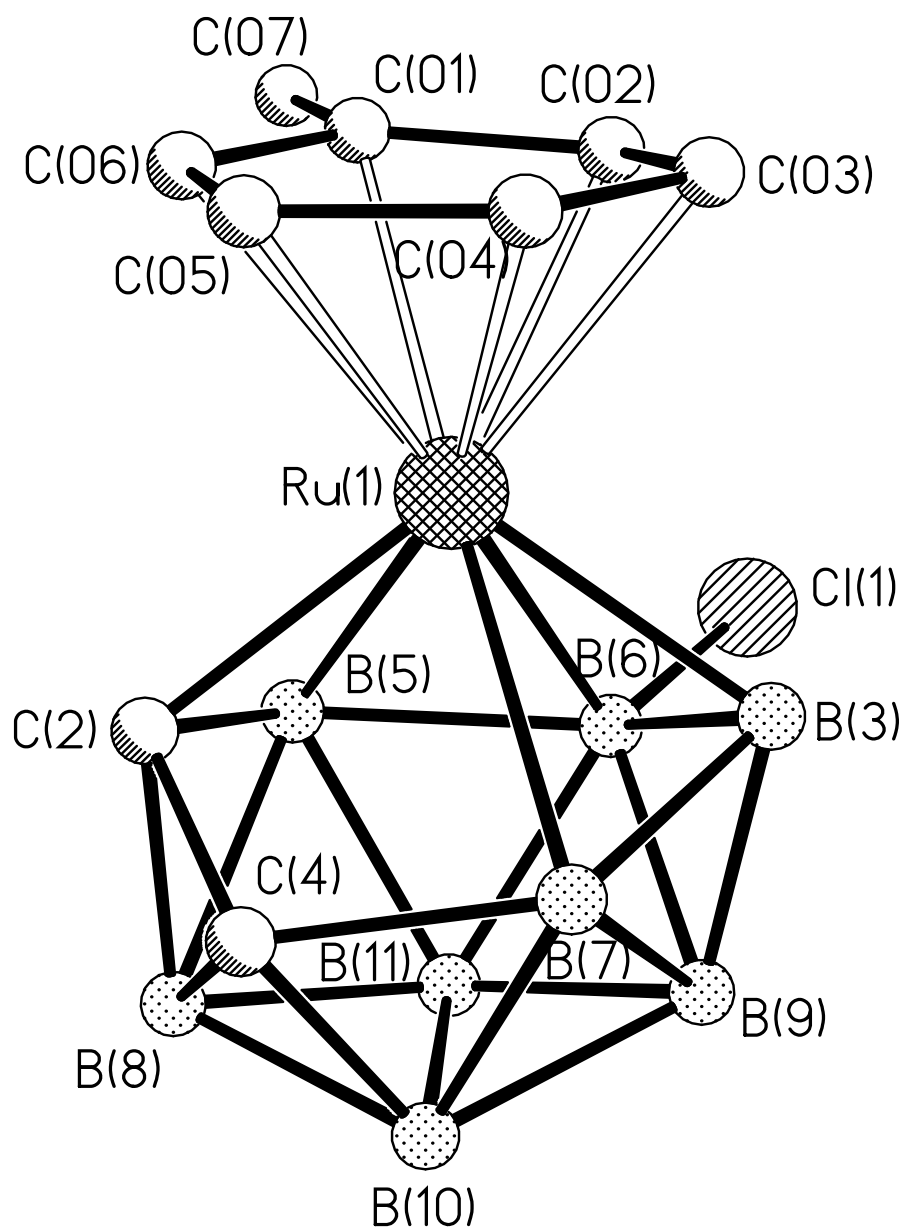
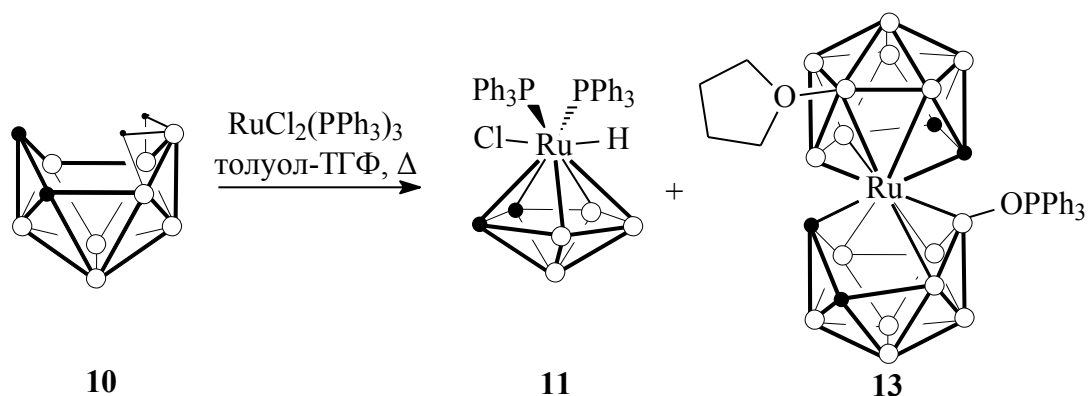


Рис. 4. Молекулярная структура комплекса **126**.

Интересно, что реакция **1** с **10**, проведенная при нагревании в смеси толуол-ТГФ, наряду с малым рутенакарбораном **11** приводит к *коммо*-кластеру 3-OPPh₃-6'-O(CH₂)₄-изонидо-1,2,4-RuC₂B₈H₉-(1:1')-изонидо-1',2',4'-RuC₂B₈H₉ (**13**), выделенному в качестве основного продукта (схема 4).

Схема 4



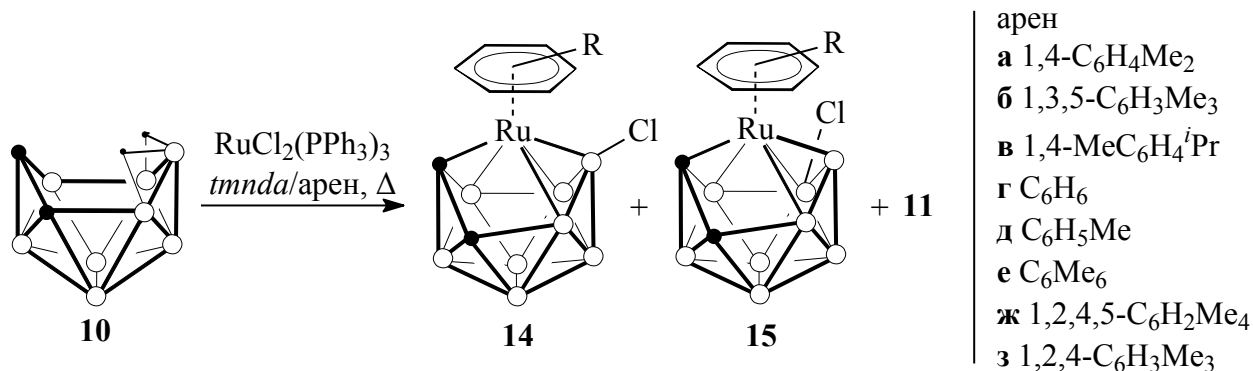
Учитывая, что в ряду металакарборанов с *нидо*-{C₂B₈}-лигандами подобные соединения ранее не встречались, комплекс **13** был структурно охарактеризован методом РСА (рис. 5). Интересной особенностью строения **13** является наличие в каждом из карборановых лигандов по одному зарядкомпенсирующему заместителю, а именно: Ph₃PO и (CH₂)₄O, что делает комплекс в целом нейтральным.

2.2. Взаимодействие RuCl₂(PPh₃)₃ (**1**) с *нидо*-5,6-C₂B₈H₁₂ (**10**) в присутствии N,N,N',N'-тетраметилнафталин-1,8-диамина в качестве основания

Было найдено, что нагревание эквимольных количеств **1** и **10** в растворе аренового растворителя в присутствии двукратного избытка N,N,N',N'-тетраметилнафталин-1,8-диамина (*tmnda*) до 80-85 °C приводит либо к смеси изомерных продуктов 1-(η⁶-Ar)-3-Cl-*изонидо*-1,2,4-RuC₂B₈H₉ (**14a,б**) и 1-(η⁶-Ar)-6-Cl-*изонидо*-1,2,4-RuC₂B₈H₉ (**15a,б**) [Ar = 1,4-C₆H₄Me₂ (**а**), 1,3,5-C₆H₃Me₃ (**б**)], которые удастся разделить на индивидуальные изомеры хроматографией на СГ, либо преимущественно к одному изомеру 1-(η⁶-Ar)-3-Cl-*изонидо*-1,2,4-RuC₂B₈H₉ (**14в-д**) [Ar = 1,4-MeC₆H₄^{*i*}Pr (**в**), C₆H₆ (**г**), C₆H₅Me (**д**)] (схема 5).

Вышеуказанный метод был слегка изменен при использовании твердых аренов, таких как C_6Me_6 (**е**) и 1,2,4,5- $C_6H_2Me_4$ (**ж**), и реакцию между **1**, **10** и ареном проводили в растворе 1,2-дихлорэтана. Смеси комплексов **14ж** и **15ж**, а также смесь диастереомеров **14з'** и **15з''** нам не удалось разделить на индивидуальные соединения ни методами колоночной/тонкослойной хроматографии, ни фракционной кристаллизацией. Заметим, что при проведении большинства этих реакций как в растворе арена, так и 1,2-дихлорэтана наряду с ареновыми комплексами *изонидо* строения в следовых количествах образуется и комплекс **11**.

Схема 5



Все индивидуальные арен-рутениеевые комплексы и смеси изомеров охарактеризованы с помощью спектроскопии ИК, ЯМР 1H и $^{11}B/^{11}B\{^1H\}$. С целью однозначного отнесения сигналов атомов бора в спектрах ЯМР $^{11}B\{^1H\}$ для одной пары индивидуальных изомеров **14б** и **15б** были получены корреляционные спектры $[^{11}B-^{11}B]$ -COSY (рис. 6) и спектры ЯМР $^1H\{^{11}B\}$ с селективной и полной развязкой от бора.

При обсуждении механизма реакции **1** с **10** в растворе ареновых растворителей в присутствии *tmnda* рассматривается возможное образование на первой стадии 16-электронного интермедиата 1,1-(PPh_3) $_2$ -1,2,4- $RuC_2B_8H_{10}$ (**16**), в котором происходит термическое замещение PPh_3 лигандов на арен с

[illegible]

Рис. 5. Молекулярная структура *коммо*-комплекса **13**.

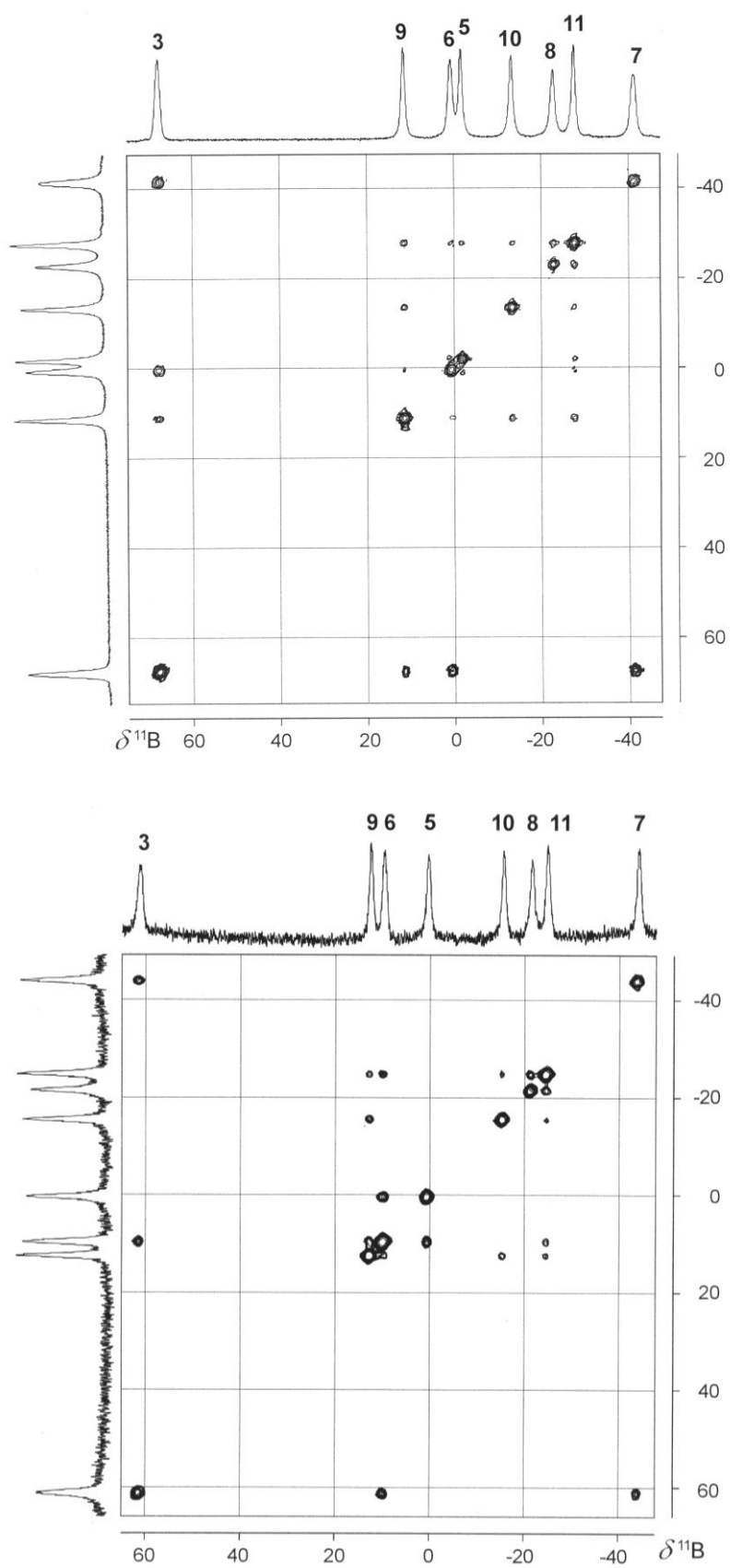
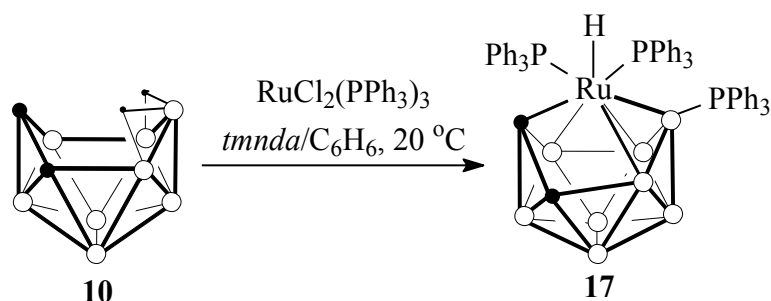


Рис. 6. Спектры $[^{11}\text{B}-^{11}\text{B}]$ -COSY изомерных комплексов **146** (вверху) и **156** (внизу).

Следует заметить, что ранее комплекс **16** рассматривался также в качестве интермедиата в реакции $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$ с $[\text{нидо-5,6-C}_2\text{B}_8\text{H}_{11}]^-\text{Na}^+$ (С. W. Jung, M. F. Hawthorne, 1980), приводящей к образованию продукта 1,1,3-(PPh_3)₃-1-Н-1,2,4- $\text{RuC}_2\text{B}_8\text{H}_9$ (**17**), который, как полагали, имеет *клозо* строение. Мы обнаружили, что комплекс **17** образуется и в реакции **1** с **10** в присутствии *tmnda* в растворе бензола, однако лишь при комнатной температуре (схема 6).

Схема 6



Таким образом, в зависимости от температуры промежуточный комплекс **16** обменивает фосфиновые лиганды на арен с последующей атакой по бору хлорид-ионом либо атакуется молекулой PPh_3 , образуя в обоих случаях устойчивые 18-электронные комплексы **14** и **15** или **17** соответственно.

Рентгеноструктурное исследование **17** (рис. 7) показало, что в комплексе имеется открытая четырехчленная грань $\text{Ru}(1)\text{C}(2)\text{C}(4)\text{B}(7)$, а расстояние $\text{Ru}(1)\dots\text{C}(4)$ [2.634(3) и 2.680(3) Å для двух независимых молекул] не является связывающим, что свидетельствует об *изонидо* строении этого соединения.

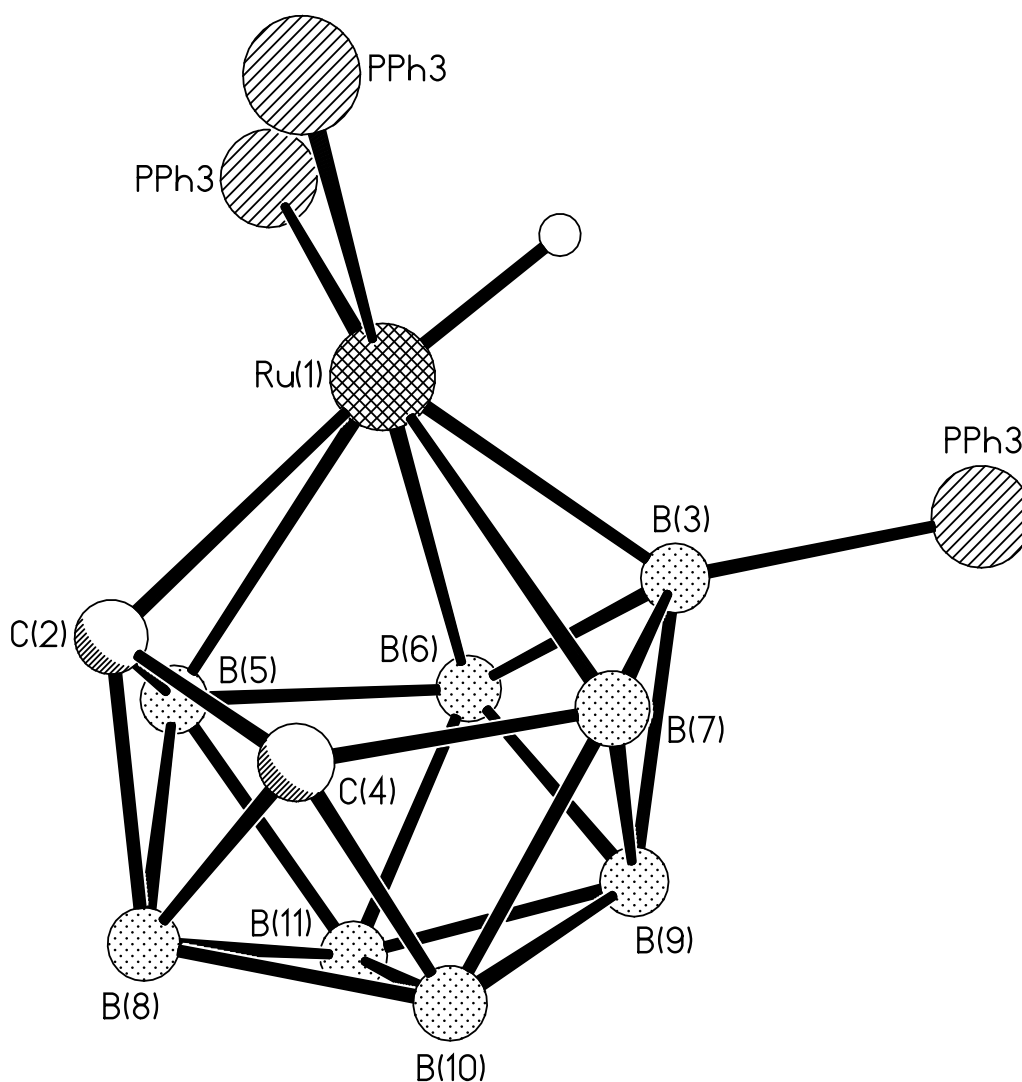


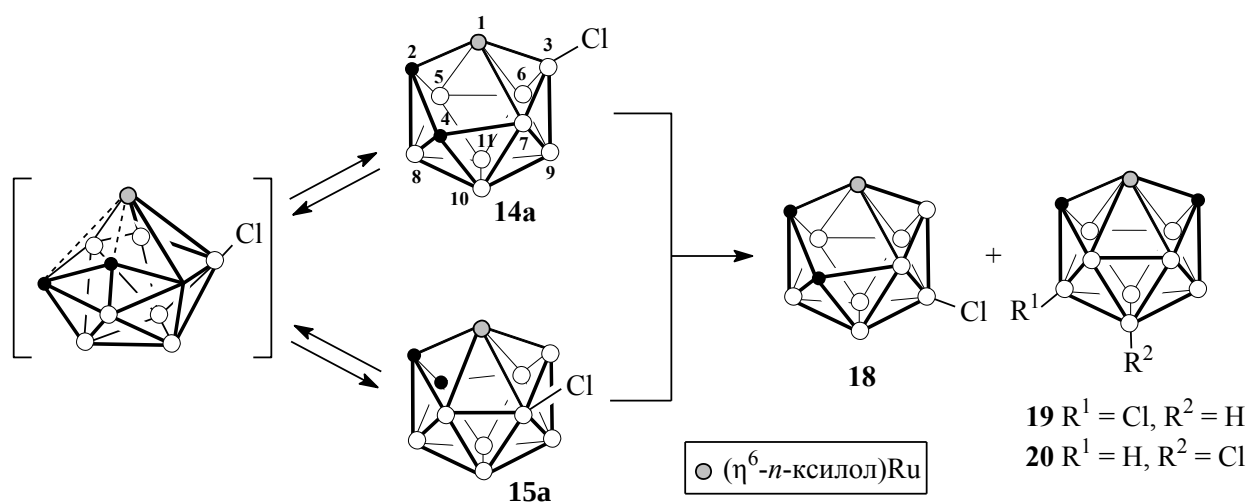
Рис. 7. Молекулярная структура 17.

2.3. Кластерная перегруппировка в 1-(η^6 -п-ксилол)-3(6)-хлор-изонидо-1,2,4-рутенадикарбаундекаборанах (14а) и (15а)

Для того чтобы определить, имеет ли место взаимное превращение комплексов **14** и **15**, нами были проведены дополнительные эксперименты. Контроль реакций вели с помощью спектроскопии ЯМР ^1H и $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$. Два индивидуальных изомера **14а** и **15а** нагревали в течение 7 ч в растворе d_{10} - n -ксилола при температуре 85 °С. Оказалось, что изомер **14а** перешел в **15а** на 3%, тогда как изомер **15а** перешел в изомер **14а** на 25%. В то же время

нагревание расплавов индивидуальных комплексов **14a** и **15a** в течение 15 мин при температуре 165 °С (**14a**: т. пл. 161 °С; **15a**: т. пл. 148 °С) приводит к образованию смесей одинакового состава, при этом в каждом случае соотношение между **14a** и **15a** оказывается равным 1.6:1. Кроме того, были выделены в небольшом количестве три новых рутенакарборана *изонидо* и *клозо* строения: 1-(η^6 -1,4- $C_6H_4Me_2$)-9-Cl-*изонидо*-1,2,4- $RuC_2B_8H_9$ (**18**), 1-(η^6 -1,4- $C_6H_4Me_2$)-8-Cl-*клозо*-1,2,3- $RuC_2B_8H_9$ (**19**) и 1-(η^6 -1,4- $C_6H_4Me_2$)-10-Cl-*клозо*-1,2,3- $RuC_2B_8H_9$ (**20**) (схема 7). Последние два комплекса **19** и **20** с атомами углерода в положениях 2 и 3, разделенными двумя борными атомами, являются изомерами комплексов **14** и **15**.

Схема 7



Взаимный переход изомеров **14a** и **15a**, вероятно, обусловлен конформационной подвижностью карборанового лиганда в этих комплексах и, предположительно, происходит через стадию синхронного образования и разрыва металл-углеродных связей Ru-C(4) и Ru-C(2) соответственно (схема 7). Образование комплексов **18-20** указывает на то, что при повышенной температуре возможно перемещение атома хлора и/или углеродных атомов по

карборановому каркасу в результате преобразований полиэдра типа ромб-квадрат-ромб.

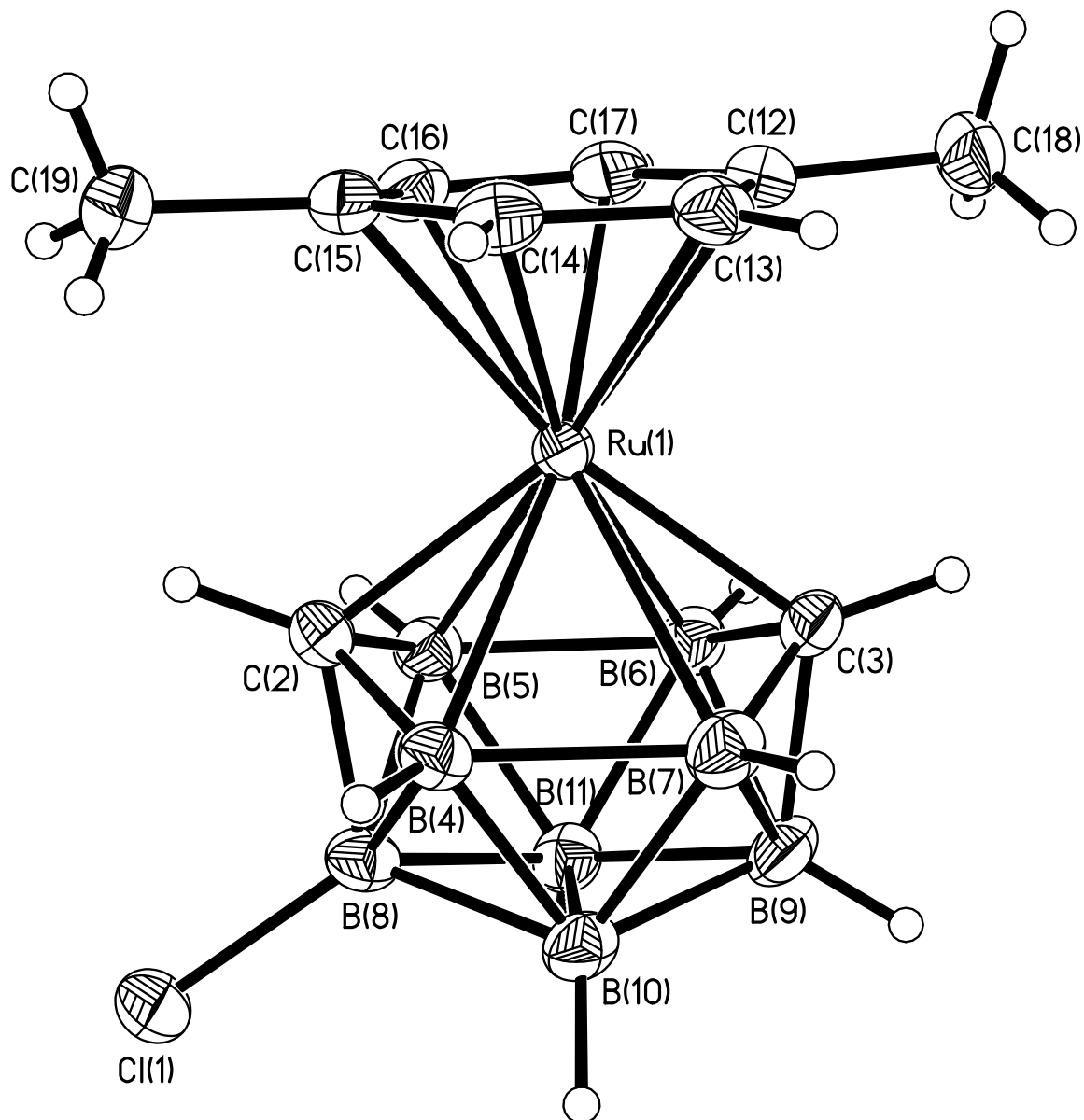


Рис. 8. Молекулярная структура комплекса **19**.

В *клозо* комплексах **19** и **20** по данным РСА (см., например, рис. 8) атомы углерода занимают положение с наименьшим кластерным координационным числом 4 и максимально удалены друг от друга, что термодинамически

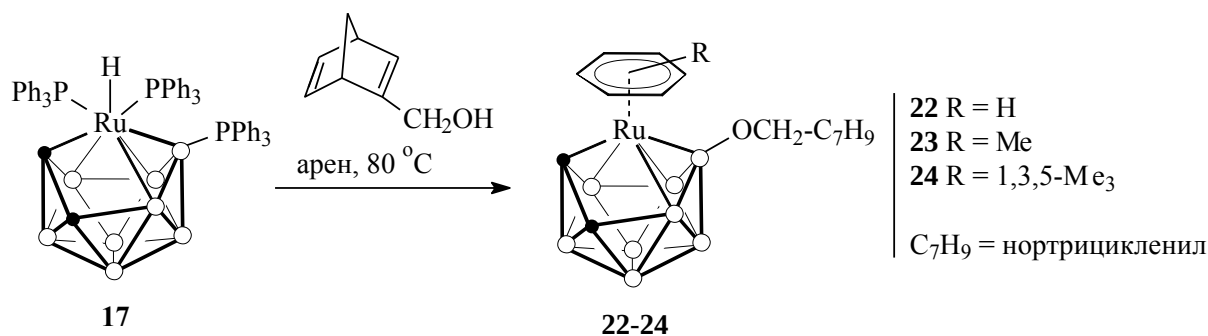
наиболее выгодно. В соответствии с этим, в комплексах **19** и **20** имеются два кратчайших расстояния от атома Ru(1) до C(2) и C(3) и отсутствует открытая четырехчленная грань.

2.4. Взаимодействие 1,1,3-(PPh₃)₃-1-Н-изонидо-1,2,4-RuC₂B₈H₉ (**17**) с

2-(гидроксиметил)норборнадиеном (**21**) в ареновых растворителях

С целью развития химии 11-вершинных комплексов *изонидо* строения нами была исследована реакция рутенакарборана **17** с 2-(гидроксиметил)бицикло[2.2.1]гепта-2,5-диеном (**21**). Нам представлялось, что использование в этой реакции комплекса **17** может привести к синтезу нового *изонидо*-рутенакарборана 1,1-($\eta^{3,2}$ -C₇H₇CH₂)-*изонидо*-1,2,4-RuC₂B₈H₉ с $\eta^{3,2}$ -норборнадиенильным лигандом по аналогии с ранее исследованной реакцией изоэлектронного 12-вершинного 3,3-(PPh₃)₂-3-Н-3,1,2-*клозо*-RhC₂B₉H₁₁ и карбинола **21** (Л. И. Захаркин, И. Т. Чижевский и др., 1988). Оказалось, однако, что при нагревании **17** и **21** в ареновых растворителях происходит образование арен-рутенакарборановых комплексов. В то же время, диен **21** в процессе реакции частично циклизуется до производного нортрициклена, который затем в виде заместителя внедряется в положение 3 карборанового лиганда, формально замещая PPh₃ группу. Таким образом, в реакциях **17** с **21** в бензоле, толуоле и мезитиле в качестве конечных продуктов были выделены комплексы 1-(η^6 -Ar)-3-(C₇H₉CH₂O)-*изонидо*-1,2,4-RuC₂B₈H₉ [Ar = C₆H₆ (**22**), C₆H₅Me (**23**), 1,3,5-C₆H₃Me₃ (**24**)], которые представляли собой сложную смесь стерео- и геометрических изомеров (схема 8).

Схема 8



Исключительно информативными для установления строения и изомерии исследуемых комплексов оказались спектры ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, полученные нами для **22** и **24** (отнесение сигналов выполнено с помощью корреляционных 2D спектров ЯМР $[^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}-^1\text{H}]$ и сравнительного анализа спектров ЯМР ^{13}C и ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ в режиме DEPT).

Ниже приведен спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ комплекса **22** с фрагментами спектра ЯМР ^{13}C в верхней его части (рис. 9). В спектре ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ имеется группа из восьми частично перекрытых СН сигналов в области δ 9.8-15.9 м.д., которые в спектре ЯМР ^{13}C проявлялись в виде дублетов с $^1J(\text{C},\text{H}) = 173$ Гц. Сильнопольные сигналы СН со столь большой величиной КССВ являются характерным признаком наличия в соединениях циклопропансодержащих фрагментов.

Учитывая общее количество таких сигналов, а также сигналов, относящихся к циклическим CH_2 , СН и экзоциклическим CH_2O группам, мы заключили, что комплекс **22** (и, соответственно, **23** и **24**) существует в растворе в виде трех изомеров **А**, **Б** и **В** (рис. 10).

Интересно, что стереохимия нортрицикленовых заместителей в изомерах **А-В** комплексов **22-24** различна. Так, если в изомерах **А**-типа нортрицикленовый заместитель ахирален, и поэтому эти изомеры существуют в

виде рацемической смеси энантиомеров, то в изомерах **Б**- и **В**-типа он хирален, и поэтому изомеры этого типа являются рацемическими диастереомерами.

В этой связи интерес представляют результаты РСА, выполненного для комплекса **24** (рис. 11). Анализ разностных Фурье-синтезов в области трицикленового заместителя показал, что этот заместитель разупорядочен и представляет собой суперпозицию двух фрагментов, различающихся положением трехчленного цикла относительно экзоциклической группы CH_2O . В рентгеноструктурном эксперименте удалось уточнить положения всех атомов трицикленовых групп этих фрагментов и установить, что исследуемый монокристалл комплекса построен из двух разных молекул в соотношении 1:1 – изомера **А**-типа и диастереомера **Б**-типа.

Поскольку попытки выявить положения атомов для второго диастереомера не привели к успеху, можно предположить, что в процессе кристаллизации комплекса **24** произошло спонтанное разделение диастереомеров **Б** и **В**, один из которых совместно с изомером **А**-типа сформировал сокристаллизат.

Возможный путь синтеза комплексов **22-24** предполагает промежуточное образование диен-металл-гидридного интермедиата (**25**) и комплекса с молекулярным водородом (**26**) с последующим внутримолекулярным переносом водорода к π -координированному диену с одновременным образованием связи металл-арен, как это изображено на схеме 9 на примере комплекса **22**. Важно отметить, что в реакции изоэлектронного 3,3-(PPh_3)₂-3-Н-клозо-3,1,2- $\text{RhC}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ с карбинолом **21** после координации диена с металлом рассматривалась стадия внутримолекулярного протонирования по гидроксильной группе с отщеплением молекулы воды и образованием $\eta^{3,2}$ -аллилолефинового комплекса. В отличие от этого, трансформация комплекса **25** происходит иным путем, и ожидаемого аллилолефин-рутениевого аналога не образуется.

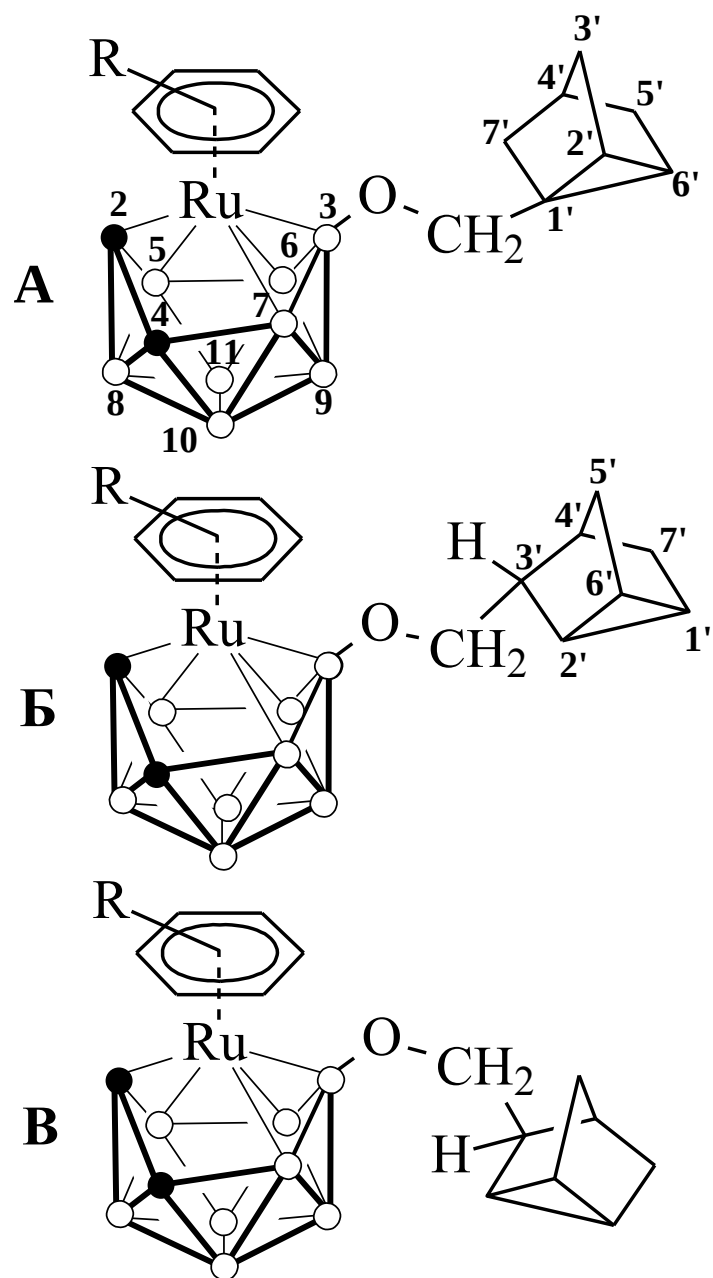


Рис. 10. Структура и изомерия комплексов 22-24.

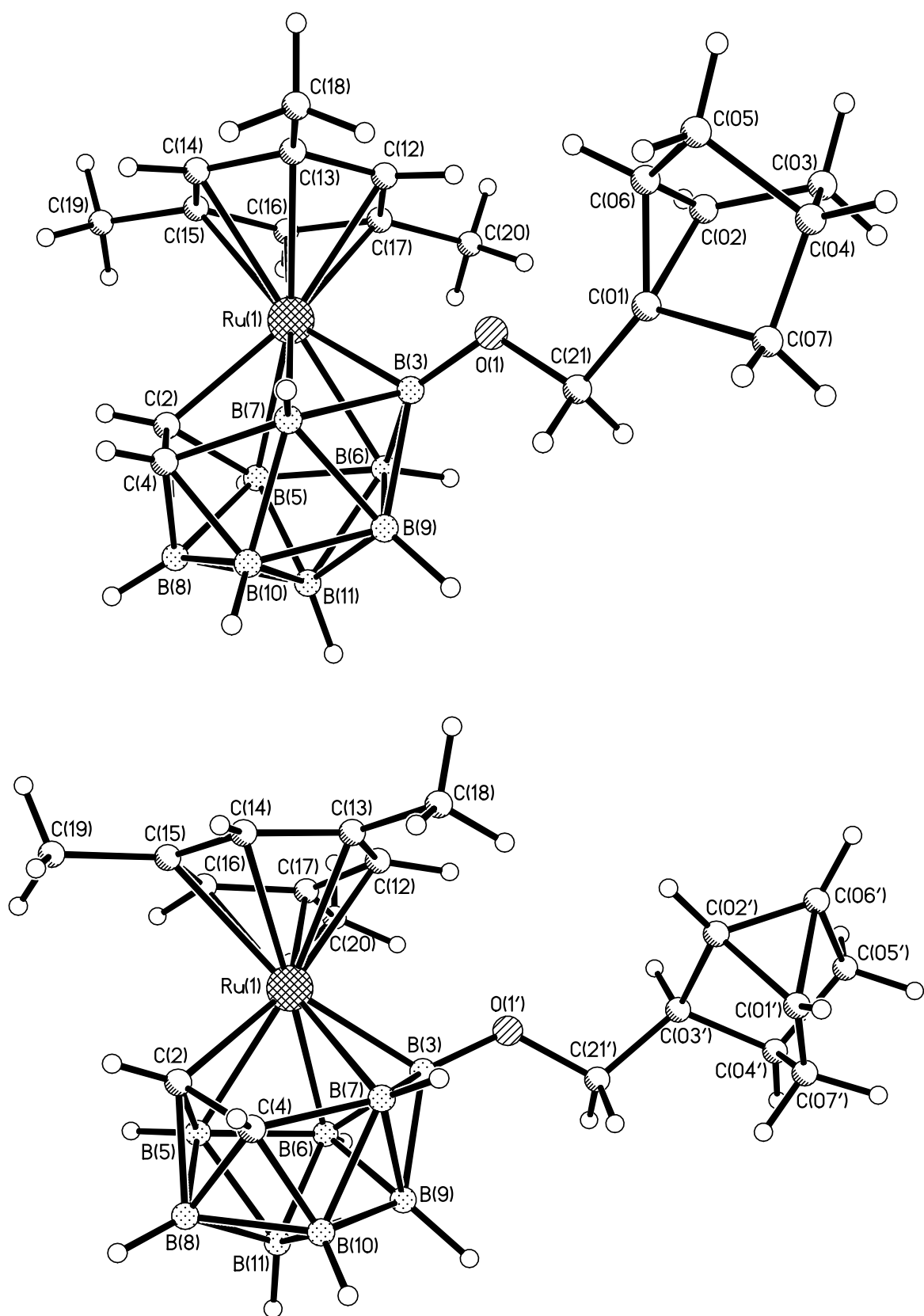
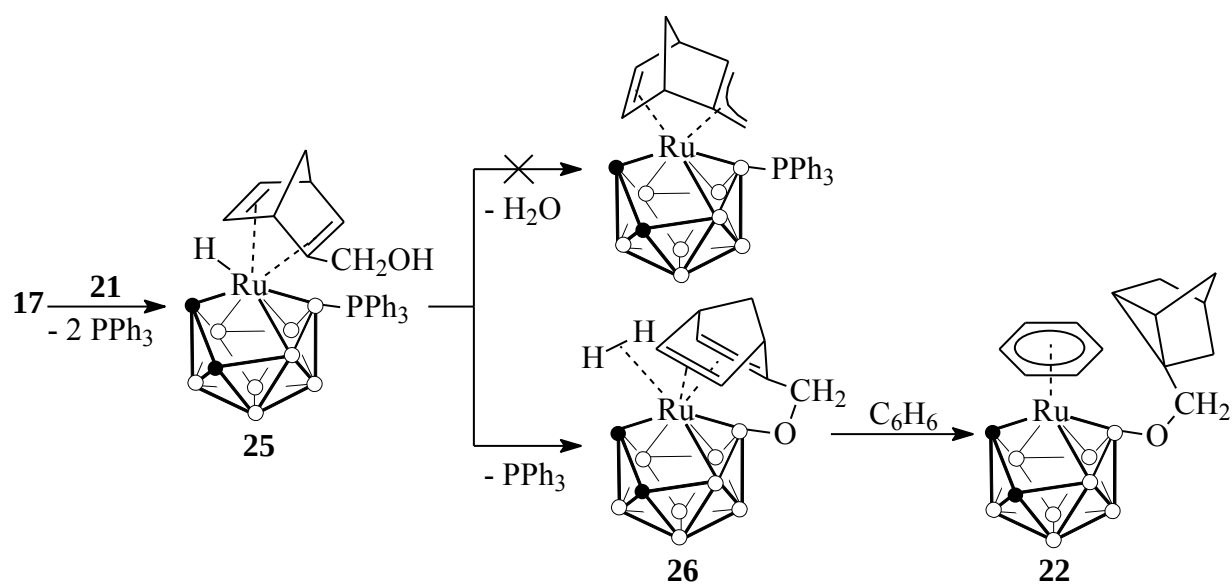


Рис. 11. Молекулярная структура комплекса **24**; изомер А (вверху), изомер Б (внизу).

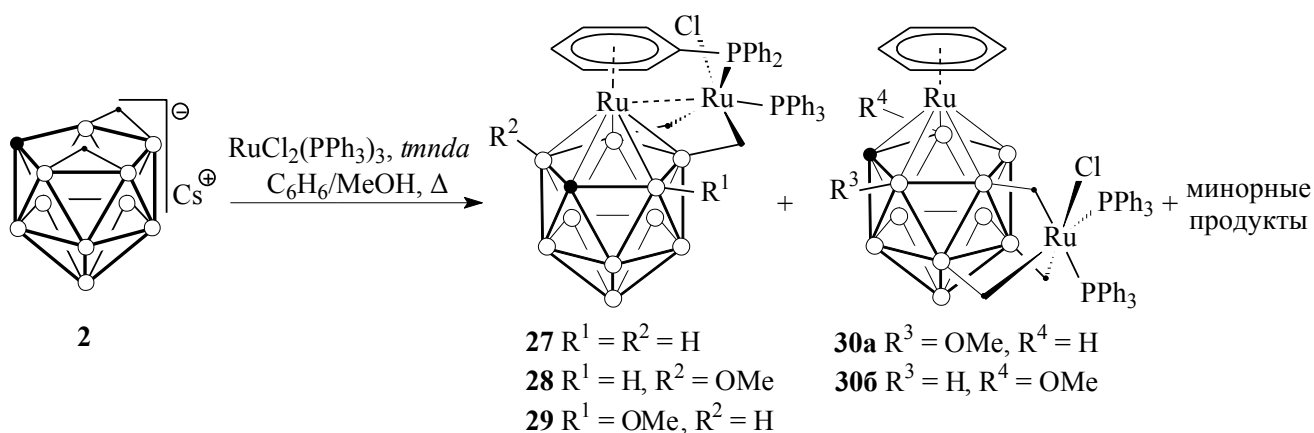
Схема 9



3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (**1**) С НИДО-7-КАРБАУНДЕКАБОРАТОМ ЦЕЗИЯ (**2**) В ПРИСУТСТВИИ *N,N,N',N'*-ТЕТРАМЕТИЛНАФТАЛИН-1,8-ДИАМИНА

Результаты исследования реакции **1** с нейтральным карбораном **10** в присутствии *tmnda* показали, что в этих условиях в конечных продуктах исходный $\{\text{C}_2\text{B}_8\}$ -остов карборанового лиганда остается неизменным (глава 2.2.). Нам представлялось интересным проверить возможность использования этой методики для образования 12-вершинных комплексов с моноуглеродным $\{\text{CB}_{10}\}$ -карборановым лигандом. Было найдено, что реакция **1** с $[\text{нидо-7-CB}_{10}\text{H}_{13}]^-\text{Cs}^+$ (**2**) при нагревании в бензол-метанольном растворе в присутствии *tmnda* приводит к сложной смеси биядерных арен-рутениевых комплексов **27-30** с примесью (в следовых количествах) двух ранее уже известных моноядерных *изоклозо/гиперклозо*-металлакарборанов: 2,2-(PPh_3)₂-2-Н-3,9-(OMe)₂-2,1-RuCB₈H₇ (**31**) и 2,5-(PPh_3)₂-2-Cl-2-Н-3,9-(OMe)₂-2,1-RuCB₈H₆ (**32**) (на схеме 10 – это минорные продукты). Методом хроматографии на СГ смесь аренных комплексов удалось разделить на индивидуальные соединения. Так были выделены 2-[7,11-*экзо*-RuClPPh₃(μ,η^6 -C₆H₅PPh₂)]-7,11-(μ -H)₂-*клозо*-2,1-RuCB₁₀H₈R [R = H (**27**), 6-OMe (**28**), 3-OMe (**29**)] и 2-(η^6 -C₆H₆)-10,11,12-[*экзо*-RuCl(PPh₃)₂]-10,11,12-(μ -H)₃-*клозо*-2,1-RuCB₁₀H₇R (R = 6-OMe (**30a**), 3-OMe (**30b**)) – неразделенная смесь изомеров в соотношении 3.7:1) (схема 10).

Схема 10



В биядерных рутенакарборановых комплексах **27-29** одна из Ph групп трифенилфосфинового лиганда *экзо*-Ru атома, связанного с карбораном двумя трехцентровыми двухэлектронными B-H...Ru связями, выступает в качестве η^6 -аренового лиганда по отношению ко второму атому Ru, который, в свою очередь, координирован по η^5 -типу с CB_{10} -лигандом.

Для комплексов **28** и **29** было проведено рентгеноструктурное исследование (рис. 12), подтвердившее, что они являются позиционными изомерами, в которых MeO-группы находятся у разных атомов B(6) и B(3) и лежат соответственно в *анти*- или *син*-положении относительно хлорного лиганда *экзо*-связанного атома Ru. Хотя расстояния между атомами Ru(1) и Ru(2), найденные в структурах **28** (2,995 Å) и **29** (2,968 Å), в принципе, могут свидетельствовать о наличии связи Ru-Ru, анализ геометрии металлсодержащих фрагментов указывает на ее отсутствие в данных комплексах. Так, октаэдрическое окружение атома Ru(1), которое следовало ожидать при наличии такой связи, сильно искажено и большинство *цис*- и *транс*-углов вокруг атома Ru(1) отклоняются от стандартных значений (90 и/или 180°). Конфигурация Ru(1) в комплексах лучше описывается искаженной тригональной бипирамидой, в которой экваториальная треугольная плоскость P(1)P(2)H(11) почти перпендикулярна оси Cl...H(7) с углом Cl-Ru-H(7) равным

175° (средним для двух независимых молекул комплексов **28** и **29**). Такое заключение согласуется с тем, что в литературе отсутствуют примеры моно- или биядерных 12-вершинных *клозо*-металлакарборанов, в которых атом металла [в случае **28** и **29** это Ru(2)], η-координированный планарным карбоциклическим лигандом, сохранял бы d^6 электронную конфигурацию, одновременно являясь 7-координационным.

Строение комплексов **30a,б** также подтверждено методом РСА (рис. 13). Оказалось, что MeO-группа в карборановом ядре разупорядочена по двум положениям В(6) и В(3). Обе структуры, тем не менее, были разделены в рентгеноструктурном эксперименте в соотношении 4:1. Комплексы **30a,б** можно формально рассматривать как цвиттер-ионные соединения, в которых анионный икосаэдрический фрагмент *клозо*-{RuCB₁₀}⁻ выступает в качестве тридентатного лиганда по отношению к катиону *экзо*-[RuCl(PPh₃)₂]⁺ и связан с ним посредством трех В-Н...Ru(1) связей.

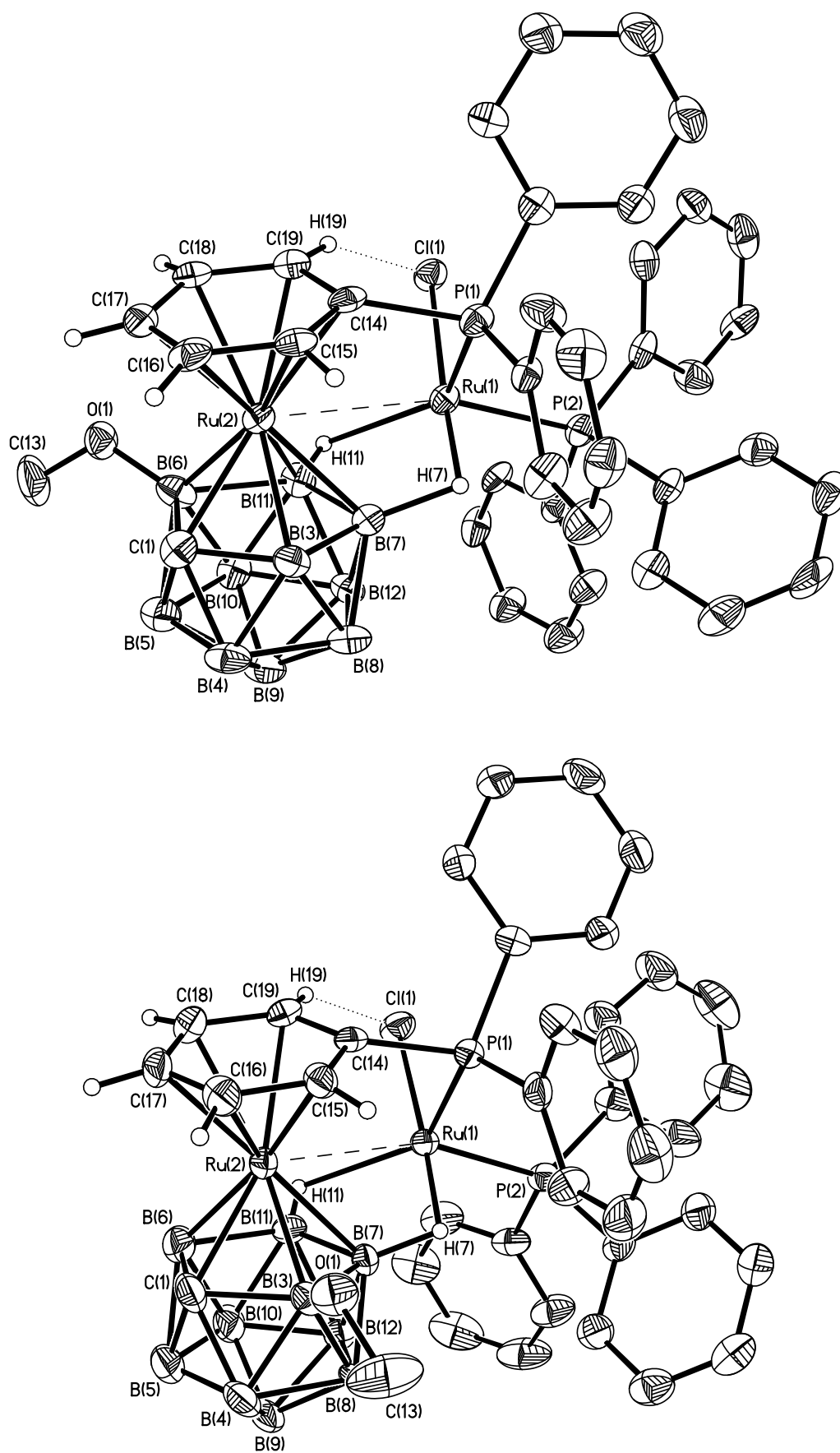


Рис 12. Молекулярные структуры комплексов **28** (вверху) и **29** (внизу).

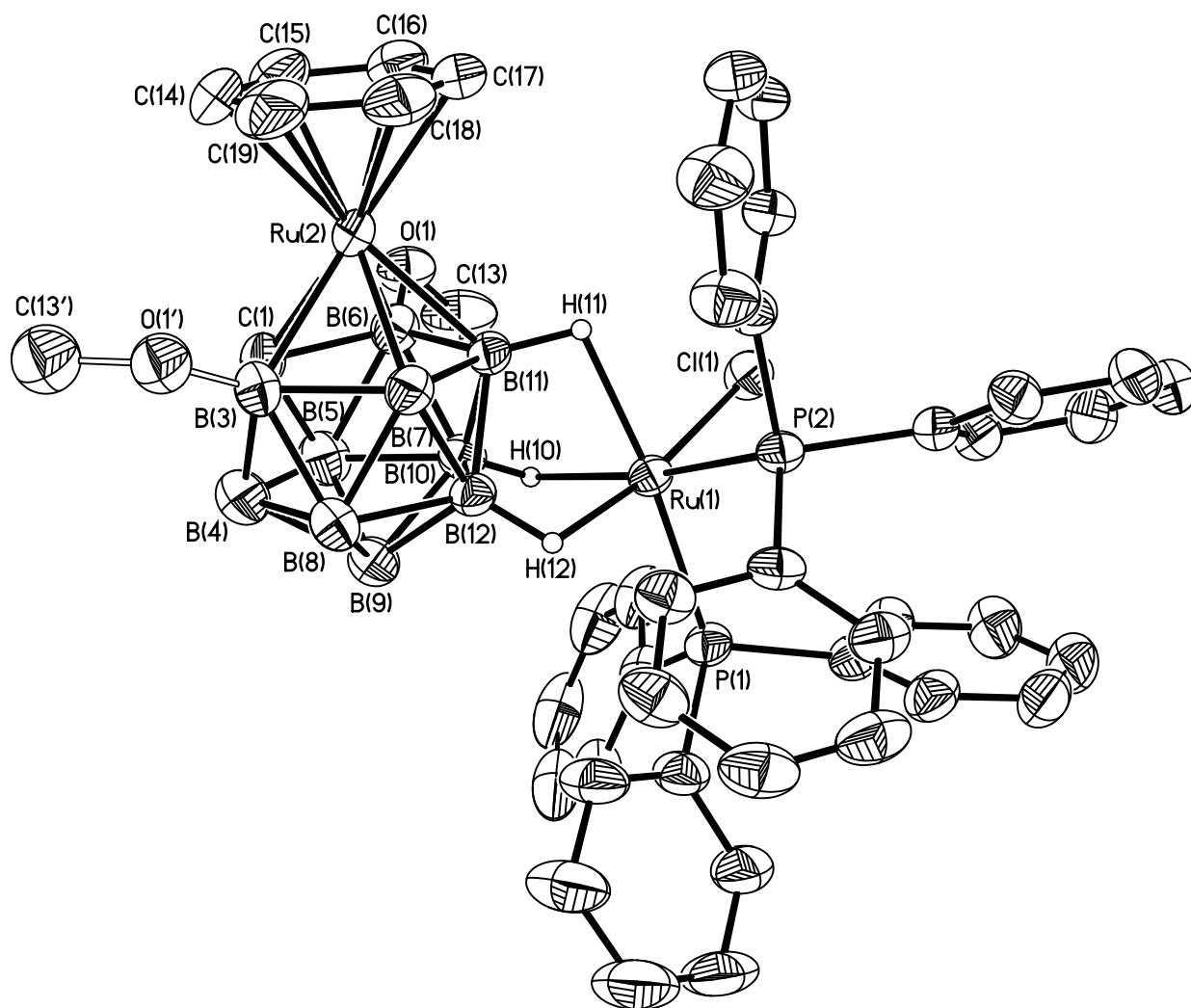
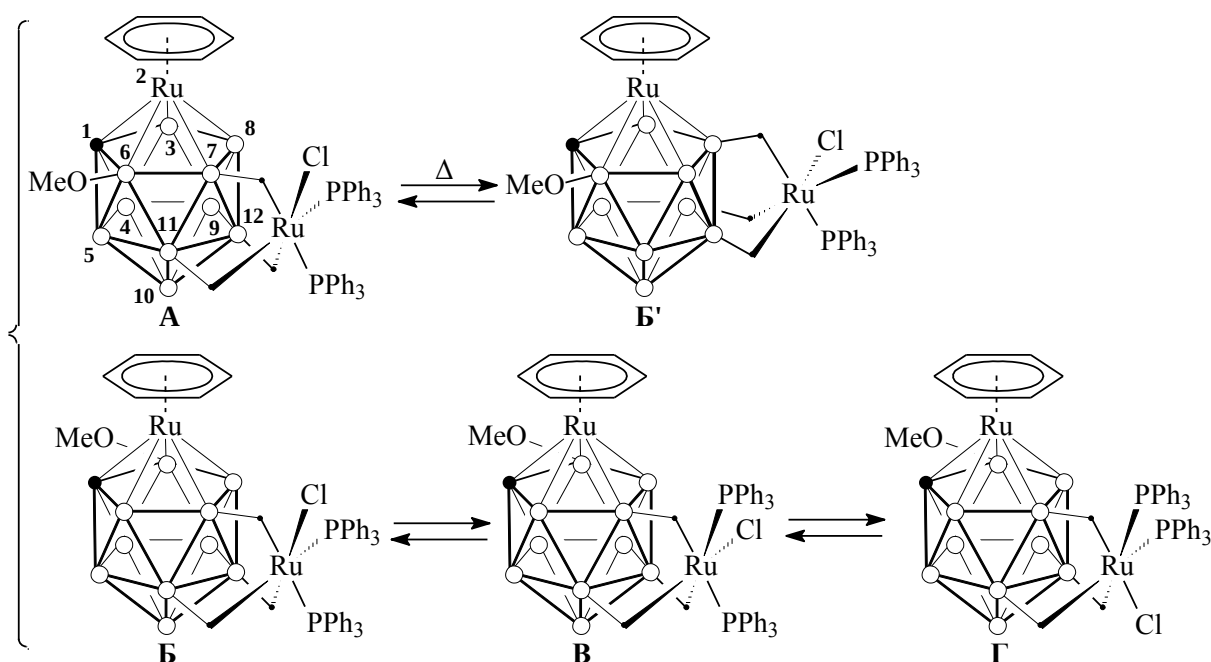


Рис. 13. Молекулярная структура комплексов **30a,b**.

Предпочтительность конформации в кристалле изомеров **30a,b** можно объяснить стерическими причинами. Очевидно, что в изомере **30a** (80% от состава смеси) при конформационном переходе хлорного лиганда в любое из двух положений, занимаемое PPh_3 группами, например, путем вращения фрагмента *экзо*- $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2]$ относительно треугольной грани B(10)-B(11)-B(12) могли бы возникнуть значительно большие стерические затруднения между 6-ОМе-группой и PPh_3 лигандами у *экзо*-атома Ru(1). Логично полагать поэтому, что изомер **30a** и в растворе существует предпочтительно в единственной конформации, соответствующей той, которая найдена в

кристалле (схема 11, А). В свою очередь, в изомере **30б** (20% от состава смеси) *экзо*-[RuCl(PPh₃)₂] фрагмент оказывается более удаленным от 3-ОМе-группы карборанового лиганда, поэтому как в твердом состоянии, так и в растворе здесь следовало ожидать равновероятное образование любой из трех возможных конформаций, изображенных ниже (схема 11, Б-Г).

Схема 11



Заметим, что в изомере **30а** для *экзо*-[RuCl(PPh₃)₂] фрагмента стерически менее напряженная ситуация могла бы возникнуть при перемещении атома Ru(1) к триангулярной плоскости В(7)-В(8)-В(12), в состав которой входит второй β-борный (относительно углерода) атом из верхнего СВ₄ пояса карборанового лиганда. Образующийся при этом изомер **30б'** (схема 11, Б') будет являться диастереомером **30а** и, соответственно, энантиомером **30б** (схема 11).

Представленные выше результаты рентгеноструктурного и конформационного анализа хорошо согласуются с результатами исследования смеси комплексов **30a,б** методами ЯМР. Так, например, в спектре ЯМР $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ при 22 °C (рис. 15б), в гидридной области, можно видеть сигналы мостиковых В-Н...Ru связей от всех трех конформеров минорного изомера **30б** (уширенные триплеты с δ -15.00, -15.42 и -16.46 м.д.) и один наиболее интенсивный триплетообразный сигнал (δ -16.19 м.д.) от изомера **30a**, отнесенный нами к мостиковому водороду Н(12). Наблюдаемая мультиплетность этих сигналов и величина КССВ $^2J(\text{P},\text{H}) \sim 8.5$ Гц свидетельствуют о *цис* расположении соответствующих мостиковых водородных атомов относительно PPh_3 лигандов как в изомере **30a**, так и **30б**. Интересно, что если в спектре ЯМР $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ изомера **30б** при 22 °C сигналы мостиковых протонов от двух других В-Н...Ru связей каждого из конформеров наблюдаются в виде четких дублетов в области δ -3.57 – -4.72 м.д. с $^2J(\text{P},\text{H}) \sim 40$ Гц (суммарно 12 дублетных сигналов), то в случае изомера **30a** аналогичные В-Н...Ru сигналы с δ +0.23 (1H) и -2.27 (1H) м.д. оказываются неразрешенными в интервале температур от + 22 до -80 °C и приобретают форму дублетов с КССВ $^2J(\text{P},\text{H})$ равной 49 и 40 Гц лишь при температуре ниже -80 °C (рис. 15в). Этот необычный эффект, по нашему мнению, связан с быстрой при умеренных температурах миграцией *экзо*- $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2]$ группы в изомере **30a** между соседними триангулярными плоскостями В(10)-В(11)-В(12) и В(7)-В(8)-В(12), что ведет к обмену мостиковых водородных атомов [за исключением Н(12)] между соответствующими положениями в структурах **30a** и **30б'**.

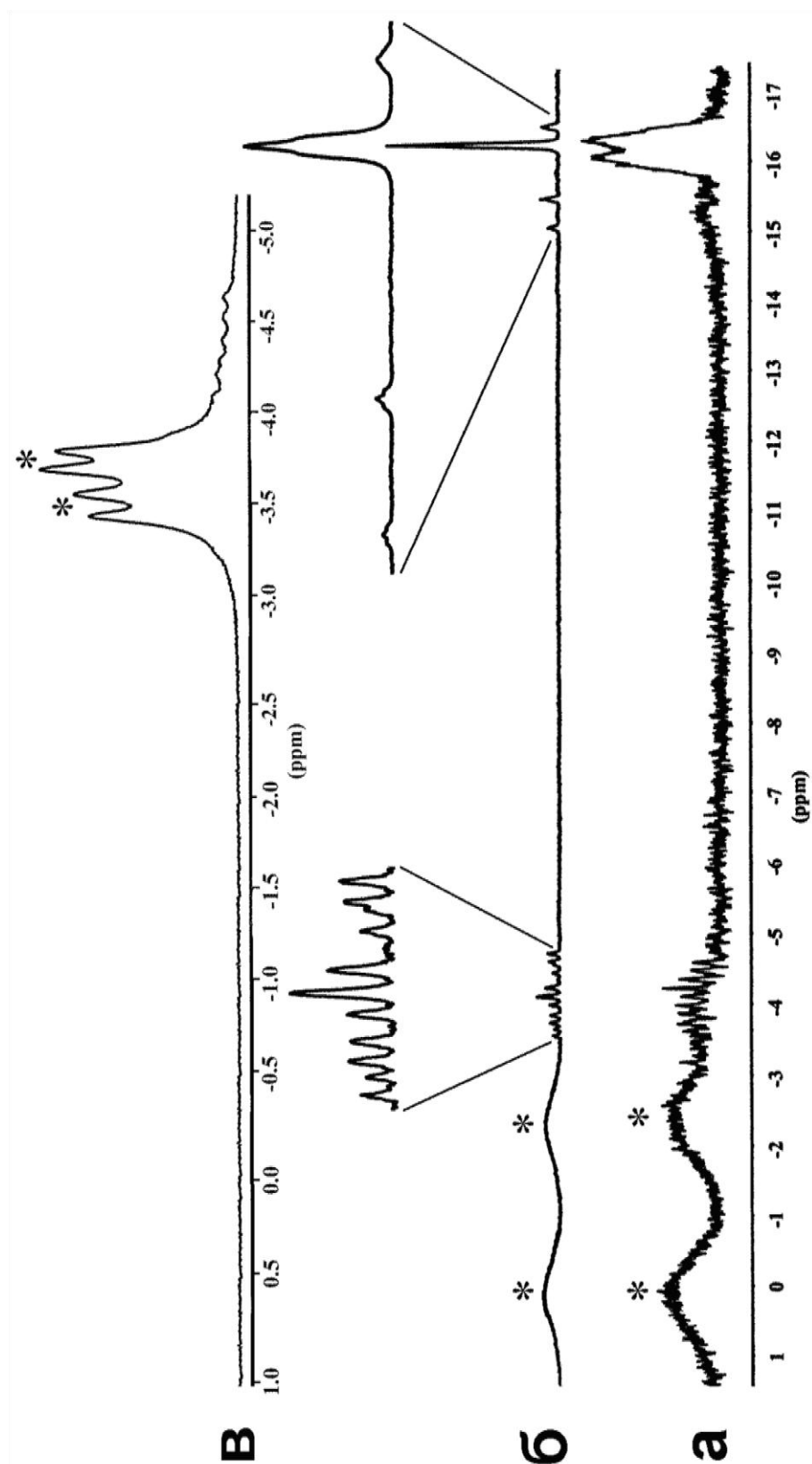
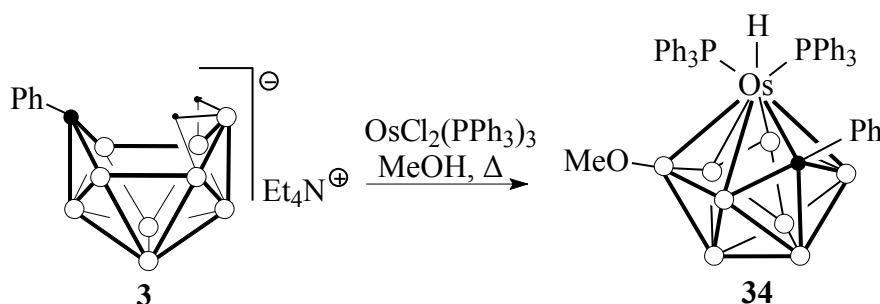


Рис. 14. Фрагменты спектров ЯМР ^1H (а), $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ (б) при 22 °С и $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ при - 83 °С (в) смеси комплексов **30a,б** в CD_2Cl_2 (показаны гидридные области спектров).

4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (**33**) С 6-ФЕНИЛ-НИДО-6-КАРБАДЕКАБОРАТОМ (**3**) И АРАХНО-6-КАРБАДЕКАБОРАТОМ (**8**) ТЕТРАЭТИЛАММОНИЯ.

В настоящей работе нами впервые в качестве селективного промотора реакций “полиэдрического сжатия” в ряду карборанов использован $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (**33**) – изоэлектронный и изоструктурный аналог комплекса **1**. Найдено, что нагревание комплекса **33** с 10% избытком [6-Ph-нидо-6- CB_9H_{11}] $^-$ [Et_4N] $^+$ (**3**) в метаноле приводит к образованию осмакарборана 1-Н-1,1-(PPh_3) $_2$ -2-Ph-3-ОМе-изоклозо-1,2- OsCB_8H_7 (**34**) в качестве единственного продукта реакции с выходом 68% (схема 12).

Схема 12



Структура осмакарборана **34**, по данным РСА (рис. 15), основана на кластерном фрагменте $\{\text{OsCB}_8\}$ с геометрией 10-вершинного металлакарборана изоклозо типа с *гексаганта* креслообразной координацией карборанового $\{\text{CB}_8\}$ -лиганда, как это уже отмечалось ранее для комплексов **5а,б**. В комплексе **34** существуют три кратчайших расстояния от атома Os до атомов C(2), B(3) и B(4) с кластерным координационным числом 4 (2.175(11), 2.071(14) и 2.128(13) Å) и три более длинных расстояния до атомов B(5), B(6) и B(7) с координационным числом 5 (2.384(15), 2.417(15) и 2.489(15) Å). Отметим

также, что комплекс **34** относится к группе электронодефицитных $2n$ кластеров и имеет, соответственно, 20 скелетных электронов.

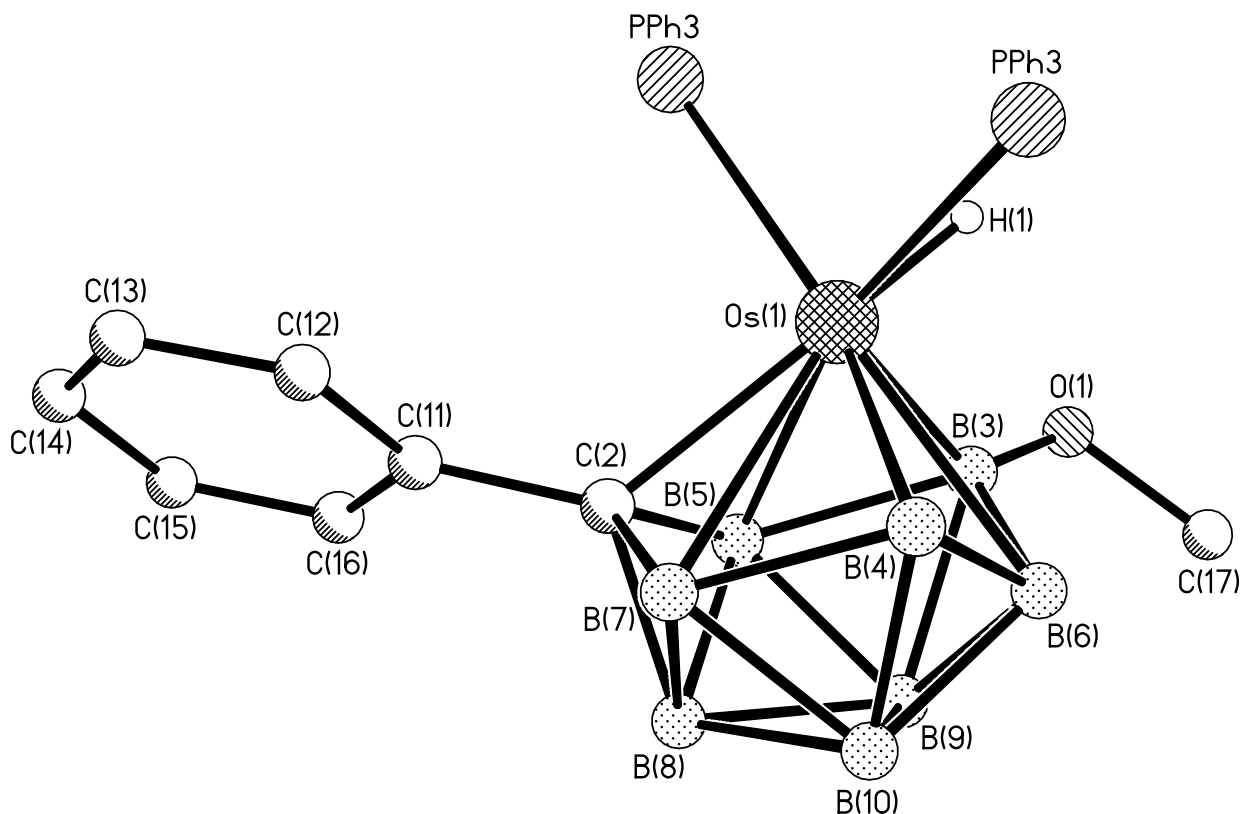
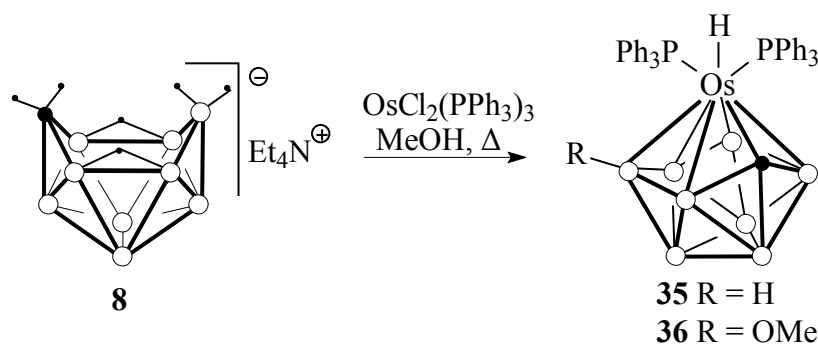


Рис. 15. Молекулярная структура комплекса **34**.

В отличие от предыдущей реакции, взаимодействие **33** с моноуглеродным *арахно*-карбораном **8** в аналогичных условиях приводит к образованию двух комплексов 1-Н-1,1-(PPh₃)₂-3-*R*-изоклозо-1,2-OsCB₈H₇ [R = Н (**35**), OMe (**36**)] (схема 13), строение которых определено при сравнительном исследовании всех трех осмакарборанов **34-36** методами мультаядерной спектроскопии ЯМР ¹H, ¹H{¹¹B}, ³¹P{¹H}, ¹³C{¹H}, ¹¹B/{¹¹B{¹H}}, а также ЯМР [¹³C-¹H].

Схема 13

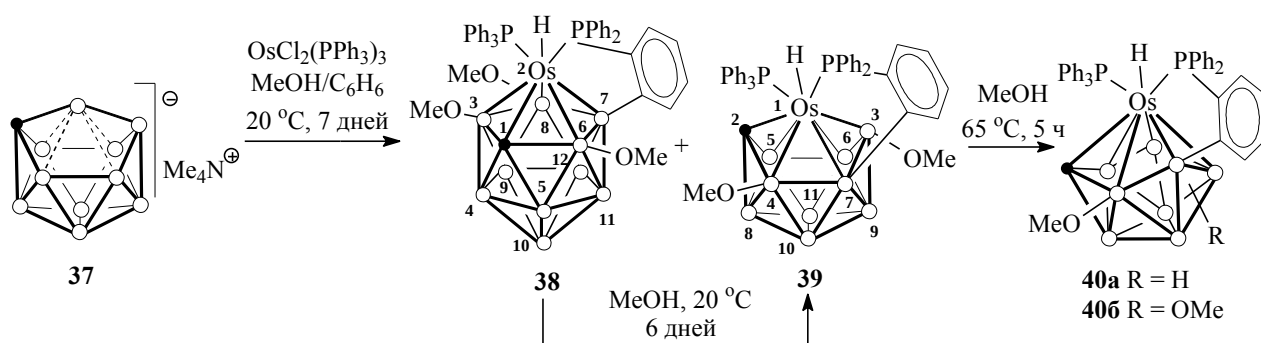


Так, например, в спектрах ЯМР ^1H **34-36** присутствуют дублет-дублетные сигналы терминальных металл-гидридов с КССВ $^2J(\text{P},\text{H}) \sim 19\text{-}34$ и 43.5 Гц. В спектрах ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ в области δ 12-20 м.д. проявляются по два характерных дублета с КССВ $^2J(\text{P},\text{P}) \sim 14\text{-}15$ Гц, что свидетельствует о наличии в комплексах неэквивалентных PPh_3 лигандов. Интересно, что для С-незамещенных комплексов **35** и **36** сигнал карборанового С-Н протона наблюдается в спектре ЯМР ^1H в виде дублета с КССВ 12.0 и 10.5 Гц в очень слабом поле с δ 9.78 и 8.55 м.д. соответственно. Методом двумерной спектроскопии ЯМР $[^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}]$ показано, что и соответствующие углеродные сигналы также сильно дезэкранированы и проявляются при 149.6 и 142.3 м.д. Наряду с хорошо известной в литературе корреляционной зависимостью между химическими сдвигами сигналов от терминальных В-Н протонов и ядер ^{11}B , наблюдение аналогичной взаимозависимости С-Н/ ^{13}C приобретает большое значение при исследовании металлакарборановых кластеров методами спектроскопии ЯМР.

5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (**33**) С КЛОЗО-КАРБАУНДЕКАБОРАТОМ ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЯ (**37**)

Интересным модельным соединением для исследования реакции “полиэдрического сжатия” в ряду карборанов под действием 16-электронных комплексов $\text{MCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ оказался [клозо- $\text{CB}_{10}\text{H}_{11}$] $^-\text{[Me}_4\text{N}]^+$ (**37**) – один из немногих известных представителей стереохимически нежестких карборанов. Установлено, что реакция карборана **37** с осмиевым реагентом **33** при нагревании в MeOH проходит в несколько стадий. Все промежуточные комплексы были выделены и идентифицированы (схема 14).

Схема 14



Таким образом, здесь нам впервые удалось не только в целом проконтролировать процесс трансформации клозо-карборана **37** в реакции “полиэдрического сжатия”, но и экспериментально подтвердить каждую стадию реакции, т.е. образование на первой стадии 12-вершинного клозо-осмакарборана (**38**), его переход в 11-вершинный изоклозо-осмакарборан (**39**) и далее в 10-вершинный изоклозо-осмакарборан (**40a**), который, в свою очередь, метоксилируется с образованием еще одного продукта реакции **40b** (схема 14).

Первые два промежуточных комплекса **38** и **39** образуются при перемешивании исходных реагентов в системе растворителей бензол-метанол в течение недели. Оба осмакарборана были выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы спектрами ЯМР ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$, масс-спектрами и РСА, выполненным для комплекса **39** (см. ниже). При перемешивании комплекса **38** в MeOH при 20 °С в течение 6 дней наблюдался его почти количественный переход в *изоклозо*-осмакарборан **39**. Дальнейшая трансформация комплекса **39** с образованием конечных *изоклозо*-осмакарборанов **40а,б** происходит при кипячении его метанольного раствора в течение 5 ч.

Из общей схемы реакции ясно, что, начиная с комплекса **38**, происходит отщепление борных вершин из карборанового лиганда, причем именно тех, которые связаны с метокси-группами (В(3) в комплексе **38**, а затем В(3) в комплексе **39**). Кроме того, в данной реакции ясна и роль реагента **33**, которая сводится к координации с исходным карбораном **37** по одной из “открытых” пентагональных CB_4 граней, что оказывается возможным, благодаря стереохимической нежесткости карборана **37**.

Строение промежуточного 11-вершинного осмакарборана **39** и одного из конечных продуктов реакции, 10-вершинного осмакарборана **40а**, установлено методом РСА (рис. 16).

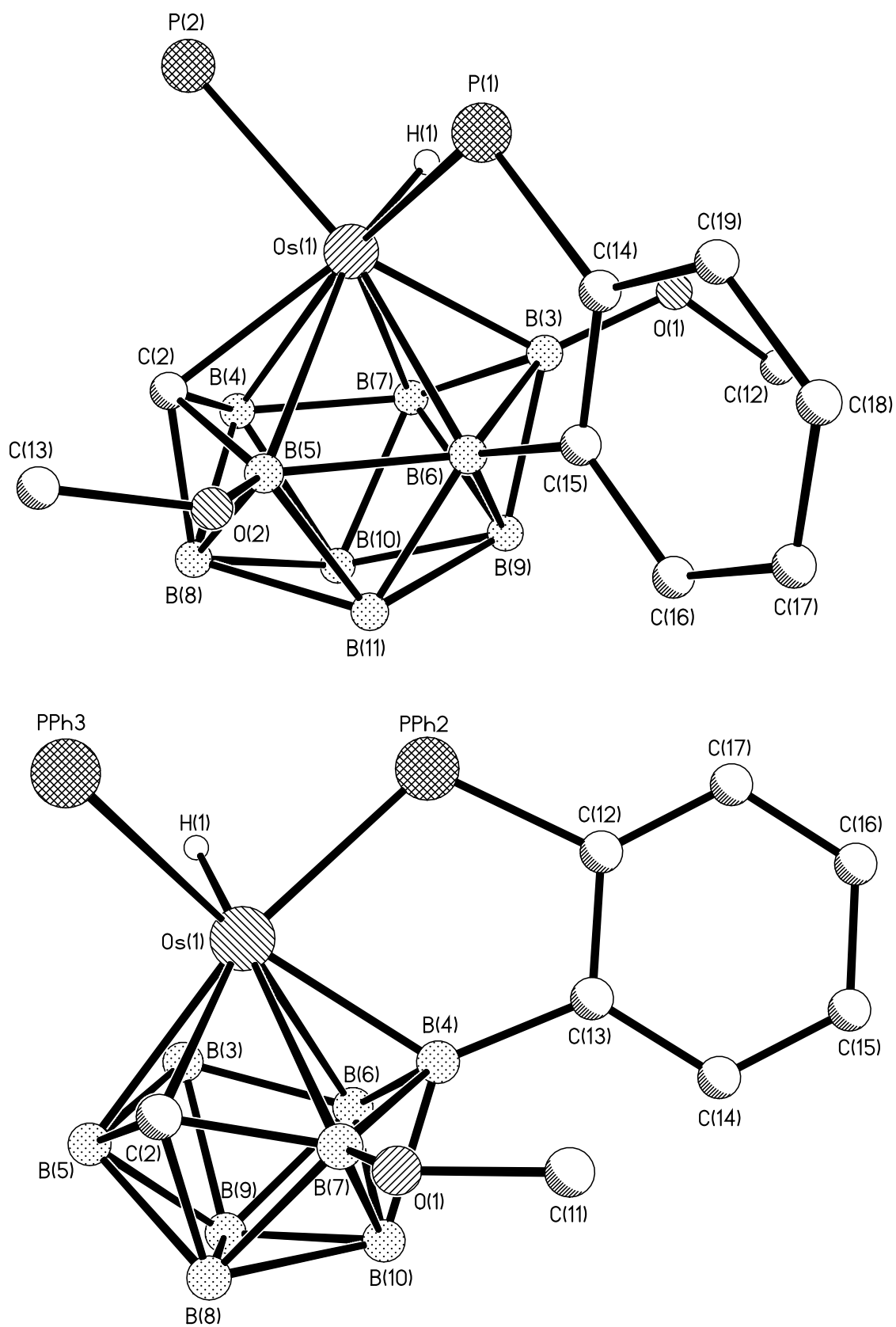


Рис. 16. Молекулярная структура комплексов **39** (вверху) и **40a** (внизу).

Отметим, что моноядерный 11-вершинный осмакарборан **39**, так же как и **40a**, относится к электрононенасыщенным $2n$ -кластерам “антиуэйдского” типа и имеет вместо 24 всего 22 скелетных электрона. Структура осмакарборана **39** основана на фрагменте $\{\text{OsCB}_9\}$ с геометрией октадекаэдра. Комплекс является первым примером в ряду 11-вершинных металлакарборанов *изоклозо* строения. В структуре **39** существуют два коротких расстояния от атома Os(1) до C(2) и B(3) с кластерным координационным числом 4 (2.091(5) и 2.092(6) Å) и четыре обычных расстояния до атомов B(4), B(5), B(6) и B(7) с координационным числом 5 (2.385(5), 2.414(6), 2.261(5) и 2.316(6) Å соответственно). Отметим также, что данные РСА комплексов **39** и **40a** строго подтверждают наличие *орто*-циклоборированной фенильной группы, которая является частью координированного с металлом трифенилфосфинового лиганда.

6. ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НЕКОТОРЫХ РУТЕНАКАРБОРАНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

6.1. Контролируемая радикальная полимеризация олефинов

Хорошо известно, что многие металакарбораны давно и активно используются в качестве катализаторов или их предшественников в гомогенном катализе.

В совместной работе с лабораторией макромолекулярной химии и органического катализа Университета г. Льеж (Бельгия) нами исследован ряд металакарборановых комплексов *экзо-нидо*, *клозо* и *изоклозо/гиперклозо* строения с близким лигандным окружением у атома металла (Ru и Os) в качестве катализаторов контролируемой радикальной полимеризации алкенов (ATRP – atom transfer radical polymerization). В результате тестирования восьми *n*-вершинных ($n = 7, 10, 12$) металакарборанов, в том числе комплексов **11**, **17** и **31**, установлено, что наиболее эффективными катализаторами в случае метилметакрилата (MMA) являются **11** и ранее синтезированный в нашей группе *экзо-нидо*-5,6,10-[RuCl(PPh₃)₂]-5,6,10-(μ-H)₃-7,8-C₂B₉H₈ (**41**) (табл. 1).

Таблица 1. ATRP MMA в присутствии рутенакарборановых катализаторов.

Катализатор	Выход, %	M_n	M_w/M_n
11	82	28000	1.27
17	93	29500	1.72
31	64	32500	1.71
41	78	30500	1.43

Условия: 85 °С; 16 ч; $1.16 \cdot 10^{-5}$ моль катализатора; ММА:инициатор радикалов:катализатор = 800:2:1.

При использовании в качестве мономеров стирола и *n*-бутилакрилата выход полимерных продуктов в присутствии катализатора **11** варьируется от 28 до 86%, хотя полидисперсность (M_w/M_n) полимеров в этом случае имеет более высокие значения, чем это наблюдалось при полимеризации ММА. В то же время, следует отметить, что для ММА в присутствии катализатора **11** снижение температуры реакции с 85 до 60 °С сохраняет прежние значения молекулярного веса и полидисперсности образующегося полимера.

6.2. Циклопропанирование олефинов

Циклопропанирование замещенных олефинов диазоэфирами в условиях катализа комплексами переходных металлов, таких как медь и родий, – реакция, широко используемая в органическом синтезе. Однако катализаторы на основе родия достаточно дороги и часто не дают хорошей стереоселективности. Все это заставляет искать альтернативные, более приемлемые катализаторы.

Совместно с лабораторией Макромолекулярной химии и органического катализа Университета г. Льеж нами впервые исследован 11-вершинный *изонидо*-рутенакарборан **17** в качестве катализатора реакции циклопропанирования ряда олефиновых соединений (табл. 2).

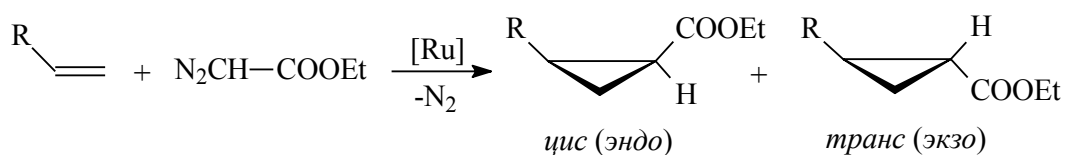
Рутенакарборан **17**, как показано, является активным катализатором циклопропанирования олефинов этилдиазоацетатом (ЭДА). Реакцию проводили при температуре выше 80 °С (обычно 100 °С) (схема 15). При 60 °С разложение ЭДА протекает медленно, тогда как при 100 °С – мгновенно.

Таблица 2. Циклопропанирование олефинов в присутствии катализатора **17**.

Олефин	Выход, % (<i>цис/транс</i> или <i>эндо/экзо</i> отношение)	
	60 °С	100 °С
Стирол (N ₂)	53 (0.47)	81 (0.51)
Стирол (воздух)	48 (0.50)	86 (0.48)
4-Метилстирол	56 (0.49)	84 (0.48)
4- <i>трет</i> -Бутилстирол	50 (0.51)	79 (0.52)
4-Метоксистиро́л	55 (0.63)	78 (0.67)
4-Хлорстирол	47 (0.54)	83 (0.56)
α -Метилстирол	53 (0.66)	86 (0.64)
<i>n</i> -Бутилвиниловый эфир	42 (0.47)	73 (0.49)
2,5-Диметилгексадиен-2,4	45 (0.55)	76 (0.52)
1-Октен	0 (–)	18 (0.58)
Циклогексен	0 (–)	21 (0.43)
Циклооктен (N ₂)	< 2 (–)	27 (0.70)
Циклогексадиен-1,3	28 (0.58)	42 (0.59)

Условия: 60 °С или 100 °С; 6 ч; 20 ммоль олефина, 0.005 ммоль **17**; 1 ммоль этилдиазоацетата.

Схема 15



Олефины, активированные ароматическими или непредельными заместителями либо содержащие гетероатом, циклопропанируются более эффективно, чем неактивированные алифатические терминальные или интернальные олефины, что обусловлено конкурирующим образованием в последнем случае карбеновых димеров (диэтилмалеата и диэтилфумарата). Преимущество активированных олефинов подтверждено отдельным экспериментом, в котором были взяты равные количества стирола и циклооктена: стирол циклопропанировался в 7-8 раз быстрее. Эксперимент по сравнительному циклопропанированию проводили также с эквимольными количествами стирола и 4-Х-стирола (X = OMe, Me, Cl) и ограниченным количеством ЭДА. Установлено, что электронодонорные заместители увеличивают скорость реакции, в то время как электроноакцепторные – уменьшают. Региоспецифичность реакции исследовали на примере изопрена. Циклопропанирование при этом преимущественно (85%) протекает по более электронодонорной двойной связи, что подтверждает электрофильную природу рутений-карбенового интермедиата.

ВЫВОДЫ

1. На основе реакций “полиэдрического сжатия” моноуглеродных *клозо*-, *нидо*- и *арахно*-карборанов $\{CB_9\}$ и $\{CB_{10}\}$ строения, инициируемых комплексами $MCl_2(PPh_3)_3$ ($M = Ru, Os$), получена и структурно охарактеризована серия новых электронодефицитных металлокарборановых *изоклозо/гиперклозо* и *нилео* кластеров, обладающих необычной кластерной геометрией.

2. Впервые осуществлена реакция “полиэдрического сжатия” среднего диуглеродного карборана *нидо*- $C_2B_8H_{12}$ в присутствии промотора-реагента $RuCl_2(PPh_3)_3$ с образованием *клозо*-(PPh_3) $_2$ ClHRu $C_2B_4H_6$, открывшая принципиально новый путь синтеза малых кластеров в ряду *клозо*-металлокарборановых систем.

3. При взаимодействии $[клозо-CB_{10}H_{11}]^-$ с $OsCl_2(PPh_3)_3$ впервые удалось проконтролировать процесс “полиэдрического сжатия” карборана: $\{CB_{10}\} \rightarrow \{OsCB_{10}\} \rightarrow \{OsCB_9\} \rightarrow \{OsCB_8\}$, определить роль исходного металлокомплекса и экспериментально подтвердить каждую стадию реакции.

4. Методами РСА и спектроскопии ЯМР строго подтверждено *изонидо* строение комплекса 1,1,3-(PPh_3) $_3$ -1-Н-1,2,4- $RuC_2B_8H_9$, ранее относившегося к *клозо* кластерам. Используя данный комплекс в качестве реагента в реакции с 2-(гидроксиметил)норборнадиеном в ароматических растворителях, получена серия новых арен-*изонидо*-рутенакарборанов с трицикленовым заместителем в $\{C_2B_8\}$ -лиганде.

5. Разработан новый препаративный метод синтеза арен-*изонидо*-рутенакарборановых комплексов на основе реакции доступного $RuCl_2(PPh_3)_3$, *нидо*- $C_2B_8H_{12}$ карборана и арен в присутствии основания; на модельных соединениях этого типа изучена термическая *изонидо* $\rightarrow$ *клозо* перегруппировка.

6. Получены и структурно охарактеризованы новые биядерные рутенакарбораны *экзо*-[Ru]-*квозо*-{RuCB₁₀} строения с двумя и тремя мостиковыми В-Н...Ru связями; методом низкотемпературного ЯМР ¹H{¹¹B} и ³¹P{¹H} исследовано динамическое поведение комплексов в растворе и сделан вывод о миграции *экзо*-[Ru]-фрагмента по карборановому каркасу.

7. Установлено, что некоторые рутенакарбораны *квозо*-{RuC₂B₄} и *изоквозо*-{RuCB₈} строения проявляют высокую каталитическую активность в контролируемой радикальной полимеризации олефинов, а кластеры *изонидо*-{RuC₂B₈} строения – в реакции циклопропанирования олефинов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pisareva I.V., Dolgushin F.M., Tok O.L., Konoplev V.E., Suponitskii K.Yu., Chizhevsky I.T. Small metallacarborane $\text{closo-C}_2\text{B}_4\text{H}_6\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{HCl}$ formed from $\text{nido-5,6-C}_2\text{B}_8\text{H}_{12}$ by ruthenium-mediated polyhedral contraction // *Organometallics*, 2001, V. 20, P. 4216-4220.
2. Konoplev V.E., Pisareva I.V., Lemenovskii D.A., Petrovskii P.V., Tok O.L., Dolgushin F.M., Chizhevsky I.T. Facile preparation of chloro-cage-substituted 11-vertex 1-(η^6 -arene)-isonido-1,2,4-ruthenacarboranes from $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ and $\text{nido-5,6-C}_2\text{B}_8\text{H}_{12}$ in arene solvents // *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 2002, V. 67, P. 936-948.
3. Pisareva I.V., Konoplev V.E., Balagurova E.V., Yanovsky A.I., Dolgushin F.M., Cheredilin D.N., Chizhevsky I.T., Franken A., Carr M.J., Thornton-Pett M., Kennedy J.D. Metal-assisted polyhedral contraction reactions of monocarbon and dicarbon carborane species involving $\text{nido-}\{\text{CB}_{10}\}$, $\text{nido-}\{\text{CB}_9\}$, $\text{nido-}\{\text{C}_2\text{B}_8\}$ and $\text{exo-nido-}\{\text{C}_2\text{B}_9\text{Os}\}$ systems // Yu. Bubnov (Ed.), *Boron Chemistry at the Beginning of the 21st Century*, Editorial URSS, Moscow, 2003, P. 271.
4. Konoplev V.E., Pisareva I.V., Vorontsov E.V., Dolgushin F.M., Franken A., Kennedy J.D., Chizhevsky I.T. Ten-vertex osmamonocarboranes via arachno and $\text{nido-}\{\text{CB}_9\}$ monocarboranes. Polyhedral contraction promoted by $[\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ in MeOH and the crystal and molecular structure of $[1\text{-H-1,1-(PPh}_3)_2\text{-2-Ph-3-(OMe)-isocloso-1,2-OsCB}_8\text{H}_7]$ // *Inorg. Chem. Commun.*, 2003, V. 6, P. 1454-1458.
5. Konoplev V.E., Dolgushin F.M., Pisareva I.V., Lemenovskii D.A., Chizhevsky I.T. Unexpected formation of clusters with a nortricyclene-containing carborane ligand, 1-(η^6 -arene)-3-($\text{C}_7\text{H}_9\text{CH}_2\text{O}$)-isonido-1,2,4- $\text{RuC}_2\text{B}_8\text{H}_9$, in the reaction of 1,1,3-(PPh_3)₃-1-H-1,2,4- $\text{RuC}_2\text{B}_8\text{H}_9$ with 2-(hydroxymethyl)norbornadiene in arene solvents // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2003, V. 52, № 12, P. 2732-2739.

6. . Коноплев В.Е, Долгушин Ф.М., Писарева И.В., Леменовский Д.А., Чижевский И.Т. Неожиданное образование 1-(η^6 -arene)-3-(C₇H₉CH₂O)-isonido-1,2,4-RuC₂B₈H₉ кластеров с нортрицикленовым фрагментом в карборановом лиганде при взаимодействии 1,1,3-(PPh₃)₃-1-H-1,2,4-RuC₂B₈H₉ с 2-(гидроксиметил)норборнадиеном в ареновых растворителях // Изв. АН, Сер. хим., 2003, Т. 52, № 12, С. 2587-2594.
7. Kononova E.G., Leites L.A., Bukalov S.S., Zabula A.V., Pisareva I.V., Konoplev V.E., Chizhevsky I.T. New concept of the structures of 11-vertex carba-closo-boranes based on the data of vibrational spectroscopy and quantum-chemical calculations // Russ. Chem. Bull., Int. Ed., 2004, V. 53, № 4, P. 944-945.
8. Кононова Е.Г., Лейтес Л.А., Букалов С.С., Забула А.В., Писарева И.В., Коноплев В.Е., Чижевский И.Т. Новые представления о строении 11-вершинных карба-клозо-боранах, основанные на данных колебательной спектроскопии и квантово-химических расчетов // Изв. АН, Сер. хим., 2004, Т. 53, № 4, С. 905-906.
9. Kononova E.G., Leites L.A., Bukalov S.S., Zabula A.V., Pisareva I.V., Konoplev V.E., Chizhevsky I.T. Experimental and theoretical study of the vibrational spectrum, structure and electron density distribution of the [2-CB₁₀H₁₁]⁻ anion // Chem. Phys. Lett., 2004, V. 390, P. 279-284.
10. Pisareva I.V., Konoplev V.E., Petrovskii P.V., Vorontsov E.V., Dolgushin F.M., Yanovsky A.I., Chizhevsky I.T. Synthesis and Characterization of Novel Monocarbollide exo-closo-(π -Arene)biruthenacarboranes [(PPh₃)_mClRu(η^6 -C₆H₅R)Ru'CB₁₀H_{11-n}(OMe)_n] (where R = H, m = 2, n = 1; R = μ -PPh₂, m = 1, n = 0, 1) // Inorg. Chem., 2004, V. 43, P. 6228-6237.
11. Larkin S.A., Bruce M.R.M., Bruce A.E., Bauer J.A.K., Konoplev V.E., Dyadchenko V.P., Lemenovskii D.A. μ -Biphenyl-2,2'-dithiolato-k²S:S'-bis[(triphenylphosphine-kP)gold(I)] // Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun., 2004, V. C60, №9, P. m440-m442.

12. Lu R.-J., Tucker J.A., Zinevitch T., Kirichenko O., Konoplev V., Kuznetsova S., Sviridov S., Pickens J., Tandel S., Brahmachary E., Yang Y., Wang J., Freel S., Fisher S., Sullivan A., Zhou J., Stanfield-Oakley S., Greenberg M., Bolognesi D., Bray B., Koszalka B., Jeffs P., Khasanov A., Ma Y.-A., Jeffries C., Liu C., Proskurina T., Zhu T., Chucholowski A., Li R., Sexton C. Design and synthesis of human immunodeficiency virus entry inhibitors: sulfonamide as an isostere for the α -ketoamide group // *J. Med. Chem.*, **2007**, V. 50, № 26, P. 6535-6544.
13. Lu R.-J., Tucker J.A., Pickens J., Ma Y.-A., Zinevitch T., Kirichenko O., Konoplev V., Kuznetsova S., Sviridov S., Brahmachary E., Khasanov A., Mikel C., Yang Y., Liu C., Wang J., Freel S., Fisher S., Sullivan A., Zhou J., Stanfield-Oakley S., Baker B., Sailstad J., Greenberg M., Bolognesi D., Bray B., Koszalka B., Jeffs P., Jeffries C., Chucholowski A., Sexton C. Heterobiaryl human immunodeficiency virus entry inhibitors // *J. Med. Chem.*, 2009, V. 52, № 14, P. 4481-4487.
14. Сычева Г.Н., Тачаев М.В., Коноплев В.Е. Сочетание традиционных и активных методов обучения на лекциях по химии // Вестник учебно-методического объединения по образованию в области природообустройства и водопользования, 2013, № 5, С. 1909-1915.
15. Dolgushin F.M., Kostukovich A.Yu., Pisareva I.V., Konoplev V.E., Chizhevsky I.T. Cluster rearrangement of *isonido*-ruthenacarboranes [1-(η^6 -1,4-Me₂C₆H₄)-3(6)-Cl-*isonido*-1,2,4-RuC₂B₈H₉] under thermal conditions // *J. Organomet. Chem.*, 2014, V. 751, P. 493-500.
16. Коноплев В.Е., Тачаев М.В. Кластерная перегруппировка в 1-(η^6 -1,4-диметилбензол)-3(6)-хлор-изони́до-1,2,4-рутенадикарбаундекаборане // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация., 2014, №3, С. 28-32.
17. Коноплев В.Е., Тачаев М.В. Взаимодействие 6-фенил-нидо-6-карбадекабората и арахно-6-карбадекабората тетраэтиламмония с RuCl₂(PPh₃)₃ // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация., 2014, №3, С. 28-32.

18. Коноплев В.Е., Тачаев М.В. «Полиэдрическое сжатие» кллозо-карбаундекабората тетраметиламмония под действием $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ // Вестник Омского университета, 2014, Т. 74, №4, С. 65-68.
19. Коноплев В.Е. «Антиуэйдоские» металлабораны переходных металлов VI-VIII групп. – Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014. – 64 с.
20. Коноплев В.Е. Реакции «полиэдрического сжатия» в ряду карборанов. – Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014. – 60 с.
21. Тачаев М.В., Коноплев В.Е. Соединения Ni(II), Pd(II) с аминокислотами, аденином и цитозином. – Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2015. – 89 с.
22. Сычева Г.Н., Тачаев М.В., Блинников С.А., Пришлецова Т.Д., Суворова А.А., Дмитриева И.Л., Коноплев В.Е. Лекции по разделам общей химии.- М.: ФГБОУ ВПО МГУП, 2012, 160 с.
23. Коноплев В.Е., Блинников С.А. Лекции по разделам органической химии. – М.: ФГБОУ ВПО МГУП, 2014. – 104 с.
24. Коноплев В.Е., Тачаев М.В. Органическая химия: теоретические и прикладные аспекты: учебное пособие. – М.: ВНИИГиМ, 2015. – 316 с.
25. Коноплев В.Е., Тачаев М.В. Задачи по органической химии с решениями. Алканы, алкены, алкины и арены. – М.: ВНИИГиМ, 2015. – 94 с.
26. Коноплев В.Е., Дмитриева И.Л. Выполнение контрольных работ по дисциплине «Основы органической химии»: методические указания.– М.: ВНИИГиМ, 2015. – 42 с.
27. Коноплев В.Е. Аурирование C-H и S-H кислот в условиях межфазного катализа. – М: ВНИИГиМ, 2015. – 64 с.

Учебное издание

Коноплев Виталий Евгеньевич

ХИМИЯ КАРБОРАНОВ

Учебное пособие

Издается в авторской редакции

Техн. редактор А.А. Ртищев

Подписано в печать 22.01.2015. Формат 60×84/16.

Усл. печ. л. 3,4. Тираж 100 экз. Заказ № 15.

Отпечатано в информационно-издательском отделе

ВНИИГиМ имени А.Н. Костякова

127550, Москва, ул. Б. Академическая, 44, корп. 2